

SÉRIE : B

N° D'ORDRE 213

N° DE SÉRIE : 130

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Hervé PERSON

Cycloaddition des diacylaminonitrènes sur les oléfines.
Synthèse et réactivité de N-diacylamino aziridines.

Soutenue le 3 Juin 1975 devant la Commission d'Examen

MM. D. PELTIER

Président

R. VESSIERE

A. LAURENT

J. HUET

A. FOUCAUD

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551505_0018

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 213

N° DE SÉRIE : 130

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Hervé PERSON

Cycloaddition des diacylaminonitrènes sur les oléfines.
Synthèse et réactivité de N-diacylamino aziridines.

Soutenue le 3 Juin 1975 devant la Commission d'Examen

MM. D. PELTIER

R. VESSIERE

A. LAURENT

J. HUET

A. FOUCAUD

Président

}
Examineurs



UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMAN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECO A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOU Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur A. FOUCAUD

Hommage de ma profonde gratitude

A ma femme

A mes parents

AVANT-PROPOS

Ces recherches ont été effectuées au sein du département de Physique cristalline et Chimie structurale sous la direction de Monsieur le Professeur FOUCAUD. Que mon Maître veuille bien trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a toujours fait preuve à mon égard et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.

Monsieur PELTIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes a bien voulu présider la Commission d'examen ; Je lui exprime toute ma gratitude pour l'attention qu'il m'a accordée.

Monsieur VESSIERE, Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand m'a fait l'honneur de participer au Jury. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur LAURENT, Professeur à l'Université de Lyon, a bien voulu accepter de siéger dans le Jury. Je lui exprime mes très sincères remerciements.

Monsieur HUET, Professeur à l'Université de Rennes, a bien voulu accepter de participer au Jury. Je tiens à le remercier très vivement pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé.

Monsieur TONNARD, Maître-Assistant à l'Institut Universitaire de Technologie de Rennes nous a aidés dans l'interprétation théorique de la réactivité chimique. Je le remercie particulièrement pour son efficace collaboration.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes camarades de laboratoire A. ROBERT, C. GADREAU et C. FAYAT pour leur amitié et les conseils qu'ils m'ont donnés. Je remercie aussi tous les chercheurs, le personnel technique du laboratoire et en particulier MM. JEAGER et GUERRO pour les services qu'ils m'ont rendus.

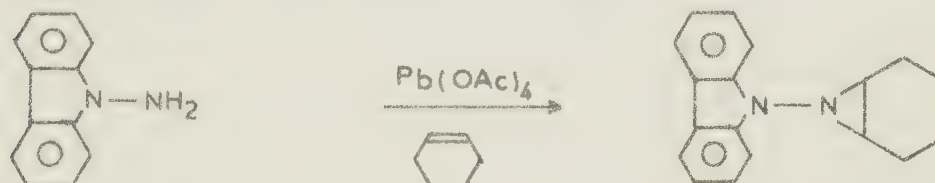
TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
PREMIERE PARTIE.....	3
I - Synthèse d'hydrazines substituées génératrices d'aminonitrènes utilisables pour préparer des aziridines.....	5
II - Caractéristiques de l'addition des aminonitrènes sur les oléfines : stéréospécificité de l'addition ; addition sur les diènes.....	7
III - Réactivité des nitrènes vis à vis des oléfines.....	12
Partie Expérimentale.....	21
Bibliographie.....	42
DEUXIEME PARTIE.....	44
I - Transposition des N-imido-aziridines substituées par au moins un groupement carbonyle sur le cycle aziridine.....	45
II - Cyano N-imido aziridines.....	58
A - Dicyano-2,2 aziridines.....	59
B - Transposition des diaryl-2,3 cyano-2 imido-1 aziridines.....	61
Partie Expérimentale.....	71
A - Préparation des oxazoles.....	71
B - Etude expérimentale de la cinétique de la transposition des aziridines en oxazoles.....	74
C - Synthèse et transposition des diaryl-2,3 cyano-2 imido-1 aziridines.....	80
Bibliographie.....	87

TROISIEME PARTIE.....	89
Les nitro-2 aziridines.....	89
Structure des aziridines.....	90
Stabilité des α -nitroaziridines.....	91
<i>Partie expérimentale</i>	98
A - Caractéristiques physiques et analyses élémentaires des nitro-2 aziridines	98
B - Thermolyse des nitro-2 aziridines...	102
C - Hydrolyse des nitroaziridines.....	103
<i>Bibliographie</i>	105
CONCLUSION.....	106

INTRODUCTION

L'oxydation des hydrazines 1,1-disubstituées est une méthode générale de préparation d'aminonitrènes (ou diazènes). Certains aminonitrènes peuvent transformer les oléfines en N-aminoaziridines. Ainsi, le N-amino-carbazole, oxydé par le tétracétate de plomb, en présence de cyclohexène, donne l'aziridine correspondante (1).



Atkinson et Rees ont obtenu, avec de bons rendements, des amino-aziridines en oxydant, par le tétracétate de plomb, l'amino-3 benzoxazolinone en présence d'oléfines (2). Des observations intéressantes sont faites à propos de cette réaction : l'addition de l'aminonitrène sur les cis et trans butènes est entièrement stéréospécifique et on observe uniquement, sur le butadiène, une addition-1,2.

Des travaux ultérieurs (3-7) ont montré que l'action de divers aminonitrènes sur un grand nombre d'oléfines conduit à des additions parfois aussi rapides sur les oléfines électrophiles que sur les oléfines nucléophiles.

Ces résultats, a priori surprenants, nous ont paru mériter d'être examinés, non seulement pour voir si le mécanisme de l'addition est bien le même quelle que soit l'oléfine mais aussi dans le but d'interpréter cette réactivité particulière des aminonitrènes à leur égard.

certaines des aminoaziridines préparées au cours de l'étude de la réactivité des aminonitrènes présentent une stabilité particulièrement faible surtout si l'oléfine de départ est très électrophile. Dans certains cas, l'aziridine n'est pas isolée et seuls, les produits de son évolution sont observés.

Ceci nous a conduit à observer le comportement des aminoaziridines qui dérivent des oléfines électrophiles.

Notre exposé est divisé en trois parties :

La première partie sera consacrée à l'étude du mécanisme de l'addition des aminonitrènes sur les oléfines.

Dans la seconde partie, nous examinerons l'évolution des aziridines gem-disubstituées par deux groupements électroattracteurs.

La dernière partie sera réservée à l'étude d'une classe nouvelle d'aziridines : les nitro-2 aziridines.

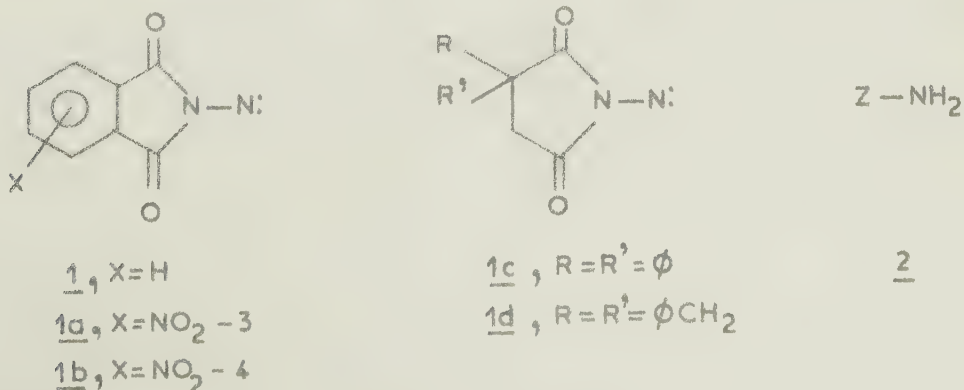
PREMIERE PARTIE

L'oxydation d'une hydrazine dissymétriquement substituée conduit à un aminonitrène ou diazène. Certains diazènes sont très peu stables et ils subissent, selon un processus monomoléculaire, une fragmentation ou un réarrangement. C'est, par exemple, le cas du nitrène qui dérive de l'aminobenzotriazole (8,9,10).



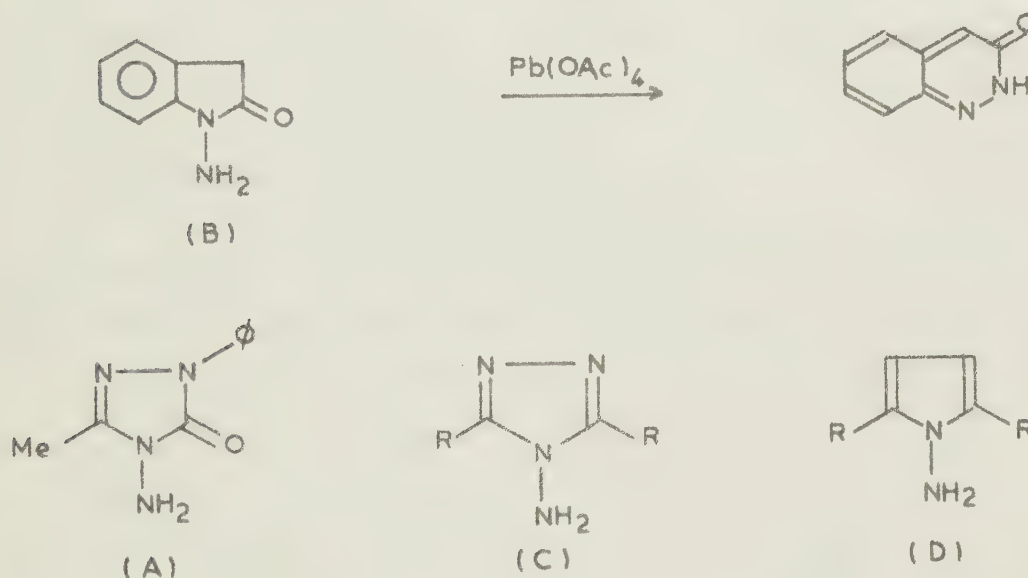
D'autres, par contre, ont une durée de vie suffisante pour pouvoir participer à une réaction intermoléculaire : ils peuvent ainsi être piégés par une oléfine (6,11) pour donner une aziridine ou par un sulfoxyde pour donner un imino-sulfurane.

Les diacylammonitrènes : phthalimidonitrènes et succinimidonitrènes 1 qui dérivent des N-aminoimides 2 entrent dans cette catégorie.



(Nous désignerons, par la suite, le substituant fixé sur l'azote nitrénique par Z).

Si la présence de deux substituants acyle sur l'azote de l'hydrazine est un facteur efficace pour stabiliser le nitrène, la présence d'un seul groupe acyle, suffisante dans certains systèmes (composé A) ⁽¹²⁾, ne permet pas toujours d'avoir des aminonitrènes assez stables pour donner des réactions intermoléculaires. Ainsi, le composé B se réarrange selon la réaction ^(13,14) :



Toutefois, les composés C et D conduisent à des aminonitrènes capables de donner, avec des oléfines, des aziridines ⁽¹²⁾. Comme il paraît, a priori, difficile de prévoir l'aptitude d'un diazène à donner des aziridines, nous avons pensé utile de voir dans quelle mesure le remplacement d'un carbonyle de 1c ou 1d par une double liaison éthylénique modifie les propriétés du nitrène correspondant.

Ce chapitre sera consacré :

1° - A l'étude de la synthèse de N-aminolactames et des propriétés des nitrènes qui en dérivent.

2° - A la comparaison des caractéristiques de l'addition des aminonitrènes sur les oléfines électrophiles et nucléophiles.

3° - A l'interprétation de la réactivité des aminonitrènes vis à vis des oléfines.

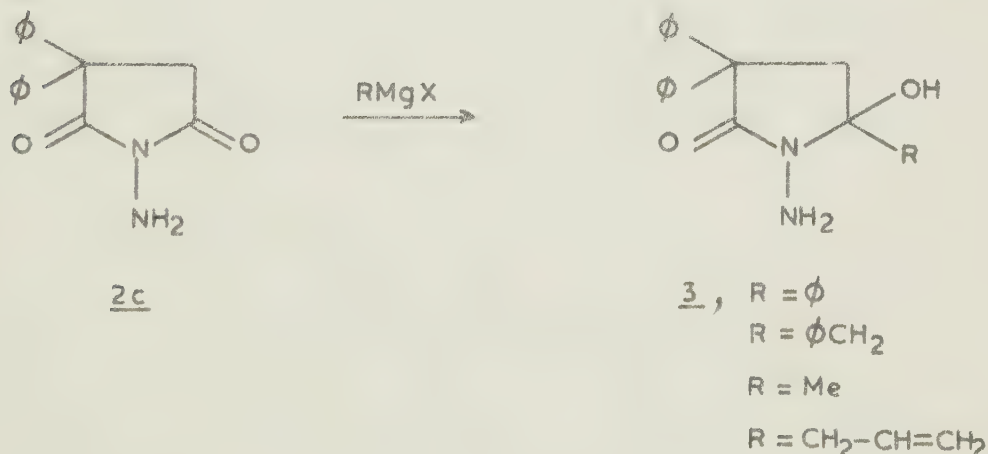
I - SYNTHÈSE D'HYDRAZINES SUBSTITUÉES GÉNÉRATRICES D'AMINONITRÈNES UTILISABLES POUR PRÉPARER DES AZIRIDINES.

Les aminonitrènes 1 qui dérivent des N-aminophthalimides et succinimides sont aisément accessibles et donnent effectivement des réactions intermoléculaires. On peut se demander si ces mêmes réactions intermoléculaires sont encore possibles avec des nitrènes de structures voisines de celles de 1 comme les nitrènes qui dérivent théoriquement des N-aminolactames.

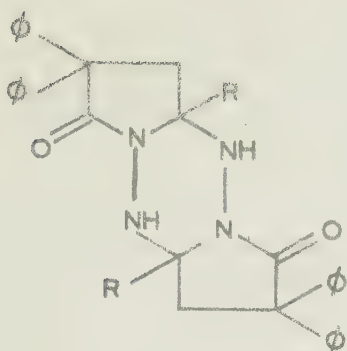
Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons préparé, à partir des succinimides, quelques N-aminolactames.

Il a déjà été montré que les organomagnésiens s'additionnent sur le carbonyle le moins encombré des succinimides α, α -disubstitués pour donner des lactames ⁽¹⁵⁾. Nous avons appliqué cette méthode aux N-amino succinimides.

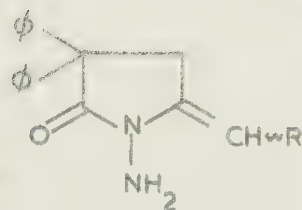
Ainsi, le N-aminoimide 2c est transformé en hydroxylactames 3.



La déshydratation des lactames 3 est totale après un court chauffage. Elle conduit aux hexahydro-s-tétrazines 4 si $R = \phi$ ou Me et aux lactames 5 si $R = \phi\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$ (la géométrie de la double liaison des composés 5 n'a pas été établie). Les structures des composés 4 et 5 sont en accord avec les propriétés spectroscopiques (voir partie expérimentale).

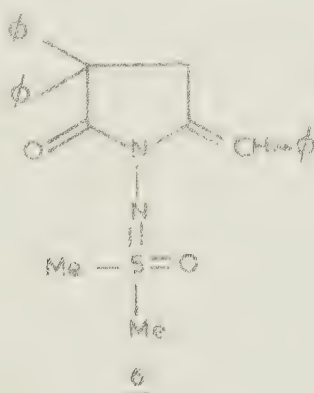


4, R = ϕ
R = Me



5, R = ϕ
R = CH=CH₂

L'oxydation de 5, R = ϕ par le tétracétate de plomb en présence de diméthylsulfoxyde conduit à l'iminosulfurane 6 ce qui prouve que le nitrène correspondant est capable de donner des réactions intermoléculaires. Par contre, en présence de cinnamate de méthyle trans ou de 1' α -cyano p chlorocinnamate de méthyle, l'oxydation de 5, R = ϕ ne conduit pas à une aziridine. L'oléfine est récupérée. Il en est de même avec le composé 5, R = CH=CH₂. L'oxydation se traduit surtout par un dégagement d'azote. Les difficultés rencontrées pour préparer des quantités appréciables de lactames 5 nous ont empêché de généraliser cette étude. Il semble cependant que les nitrènes dérivant des lactames soient



moins faciles à utiliser pour réaliser des réactions intermoléculaires avec les oléfines que ceux qui dérivent des imides.

II - CARACTERISTIQUES DE L'ADDITION DES AMINONITRENES SUR LES OLEFINES : STEREOSPECIFICITE DE L'ADDITION ; ADDITION SUR LES DIENES

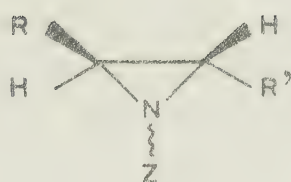
Nous avons vu que le nitrène dérivant de 1' amino-3 benzoxazolinone s'additionne de façon stéréospécifique aux cis et trans butènes ⁽²⁾. Si le mécanisme de l'addition des nitrènes sur les oléfines électrophiles et sur les oléfines nucléophiles est le même, la stéréospécificité doit apparaître dans les deux cas.

L'addition du nitrène Z-N sur certaines oléfines symétriques (fumarate de méthyle, trans stilbène) donne des aziridines où les deux atomes d'hydrogène fixés sur le cycle aziridine ne sont pas magnétiquement équivalents. (le couplage apparaît). Ils sont donc en position trans sur le cycle. L'addition est donc stéréospécifique. On observe, pour ces composés, une inversion lente de l'azote à la température ambiante, ce qui a déjà été remarqué pour d'autres N-imido aziridines ^(19,20).

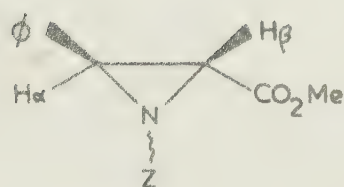
Les constantes de couplage $JH_{\alpha}H_{\beta}$ de toutes les aziridines 7 sont très voisines (entre 5 et 5,6 Hz), ce qui est en faveur d'une géométrie semblable, c'est à dire trans pour H_{α} et H_{β} puisque les aziridines qui dérivent du trans stilbène ou du fumarate de méthyle sont trans. Ces aziridines étant préparées à partir des oléfines trans, la réaction est donc toujours stéréospécifique. On notera que cette constante de couplage J trans est un peu supérieure à celle qui est observée dans le cas des N-alcoylaziridines ^(17,18).

Dans le cas des aziridines trisubstituées, portant au moins un groupe XC_6H_4 , on remarque qu'une oléfine, isomère géométrique pur, donne toujours une seule aziridine, mais il est difficile de démontrer la structure de l'aziridine. Le proton de cette dernière apparaît en RMN sous la forme d'un singulet, ce qui pourrait s'expliquer par l'inversion rapide de l'azote ou par l'existence d'un seul invertomère.

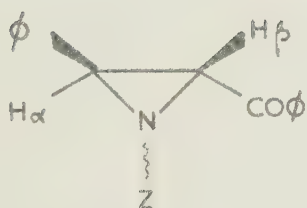
Cette dernière interprétation semble la plus vraisemblable. En effet, les aziridines disubstituées comme 7, $R=Me$, $R'=CO_2Me$, présentent le phénomène d'inversion lente de l'azote. On ne voit pas pourquoi l'augmentation de l'encombrement sur le cycle rendrait l'inversion rapide. La configuration exacte de l'unique invertomère est inconnue. Néanmoins, compte tenu du fait que la stéréospécificité de la réaction est démontrée sur de nombreux exemples, nous admettons que l'addition du nitrène Z-N sur une oléfine est toujours stéréospécifique.



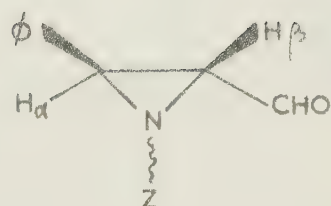
7



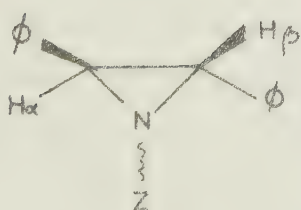
$$J_{H_\alpha H_\beta} = 5,1 \text{ Hz}$$



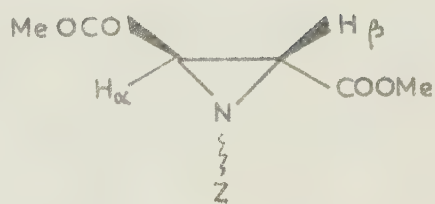
$$J_{H_\alpha H_\beta} = 5,4 \text{ Hz}$$



$$J_{H_\alpha H_\beta} = 5,6 \text{ Hz}$$



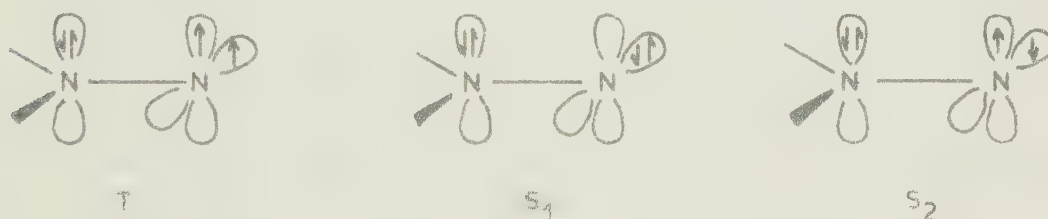
$$J_{H_\alpha H_\beta} = 5,6 \text{ Hz}$$



$$J_{H_\alpha H_\beta} = 5,0 \text{ Hz}$$

La haute stéréospécificité observée conduit à considérer que l'espèce réactive est un nitrène singulet qui donne une réaction concertée avec les oléfines électrophiles ou nucléophiles. Cet état singulet serait l'état fondamental du nitrène (2,21). Ce n'est pas le cas de tous les nitrènes. Ainsi, les alcoylnitrènes ou les arylnitrènes sont très réactifs, électrophiles, et présentent un comportement radicalaire dans l'état fondamental qui est triplet (1).

On peut imaginer trois distributions électroniques différentes sur l'azote nitrénique : deux électrons sont dans deux orbitales différentes, appariés (état singulet S_2) ou non appariés (état triplet T) ; deux électrons sont dans la même orbitale (état singulet S_1).



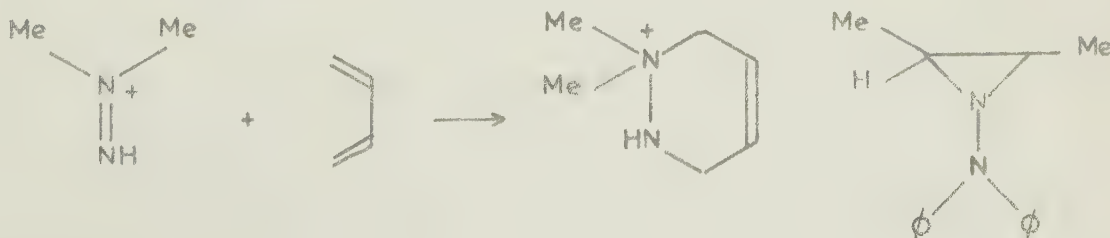
Le groupe amino lié à l'azote nitrénique est probablement responsable de la stabilisation de l'état singulet S_1 : le doublet libre de l'azote sp^2 peut ainsi être délocalisé dans l'orbitale vacante de l'azote nitrénique :



L'azote nitrénique peut ainsi présenter un caractère basique. Ainsi, la basicité des dialcoylaminonitrènes est suffisante pour que l'azote nitrénique accepte un proton. Il se forme ainsi un cation diazenium stable.

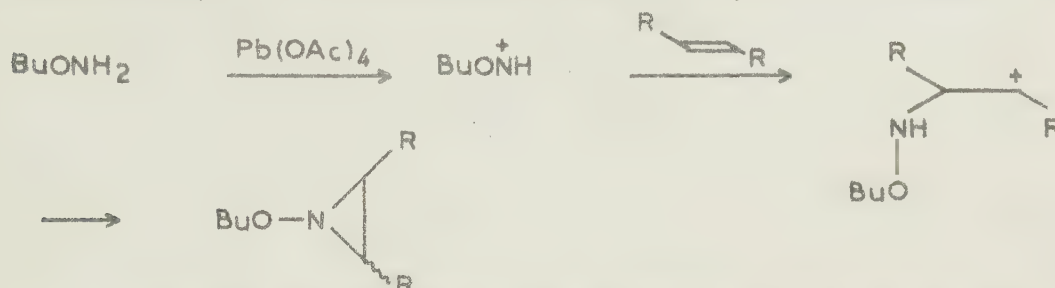


Certains cations diazénium peuvent jouer le rôle de diérophile et donner une addition 1,4 avec les diènes (22)(50) :



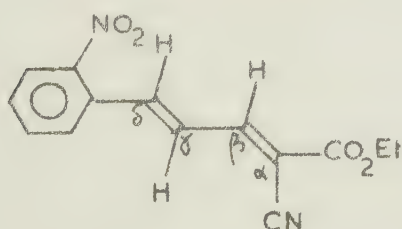
Toutefois, une cycloaddition du cation diphenyldiazénium sur des oléfines nucléophiles (les cis et trans butènes) pour donner des aziridines 9 a été observée (16).

L'oxydation des alcoxyamines (23) paraît donner une espèce dont le comportement est analogue à celui des cations diazénium (24)(51) : addition non stéréospécifique sur les oléfines et addition-1,4 sur les diènes :

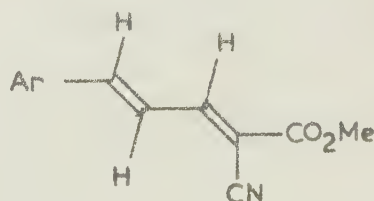


Les diacylaminonitrènes sont vraisemblablement moins basiques que les dialcoylaminonitrènes. Bien que préparés en présence d'acide acétique, ils ne se comportent pas comme des cations diazénium : ils ne donnent pas d'addition 1-4 sur les diènes, même électrophiles, mais une addition 1-2. Ce résultat est aussi en accord avec un état singulet du nitrène. (Un nitrène triplet, comme le cyano nitrène, donne une addition-1,4 sur un diène : (25,26,27).

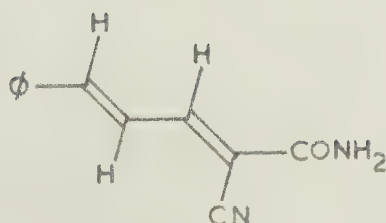
En effet, les oléfines 10 - 13 ont été préparées par la méthode de Brandon et Gardner (28), dans le but d'étudier leur réactivité vis à vis des diacylaminonitrènes. La configuration des doubles liaisons de ces diènes est E (29) : tous les α -cyanoacrylates ou α -cyanoacrylamides monosubstitués en β ont une configuration E, ce qui permet de connaître la configuration de la double liaison qui porte le groupe nitrile. La configuration de la seconde double liaison ($\gamma\delta$) est établie sur la base des constantes de couplage.



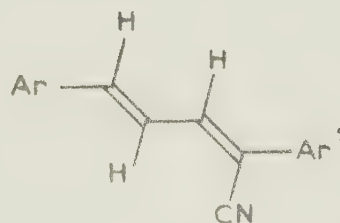
10



11



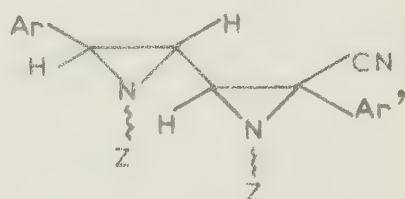
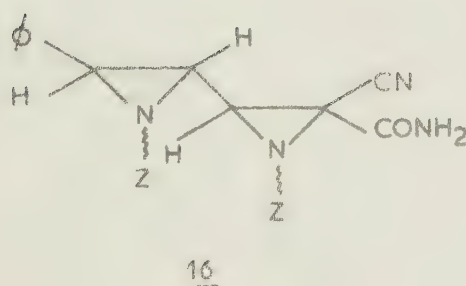
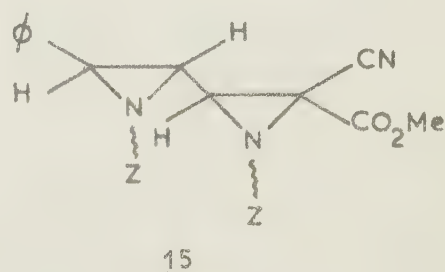
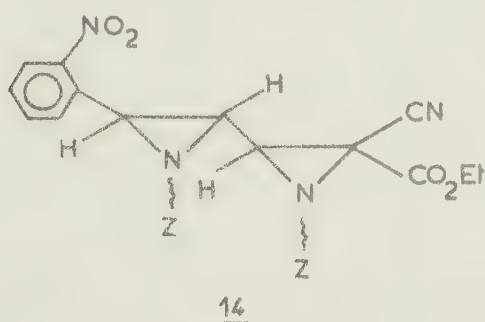
12



13

La conformation s-trans préférentielle est généralement admise pour les butadiènes-1,3 non substitués en 2 et 3 ⁽³⁰⁾.

Les oléfines ont été traitées par le N-aminophtalimide en présence de $Pb(OAc)_4$. Si la proportion oléfine:N-aminocimide est 1:2, on obtient les aziridines correspondantes 14-19. Si la proportion oléfine-N aminophtalimide est 1:1, on obtient les mêmes aziridines 14-19 et une partie de l'oléfine non transformée est récupérée.



17 , Ar = Ar' = ϕ

18 , Ar = ϕ , Ar' = p-NO₂C₆H₄

19 , Ar = ϕ , Ar' = p-MeOC₆H₄

Le comportement des diacylaminonitrènes vis à vis des diènes est donc en accord avec un état singulet du nitrène.

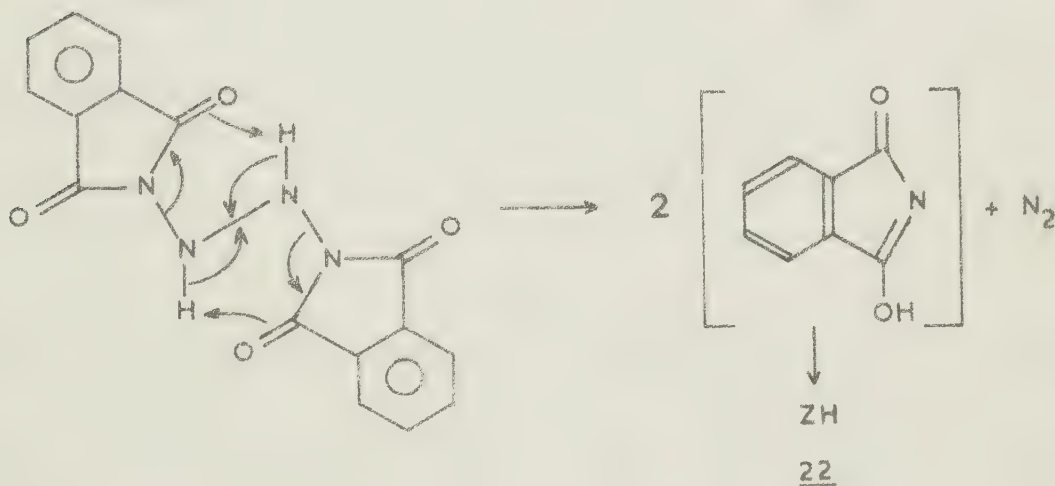
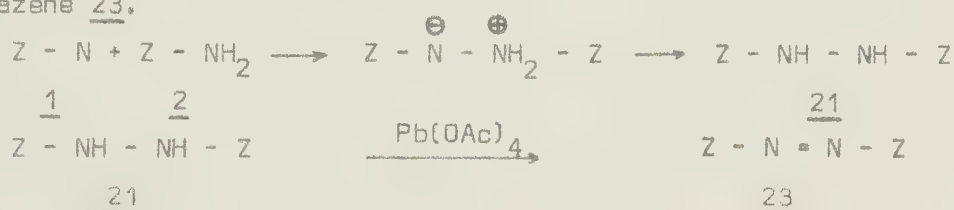
III - REACTIVITE DES NITRENE VIS A VIS DES OLEFINES

Lorsque le tétracétate de plomb est ajouté à une solution de N-aminoimide 2 et d'oléfine 20, plusieurs réactions sont possibles ⁽²¹⁾ :

a) Le nitrene formé se duplique en tétrazène 23.

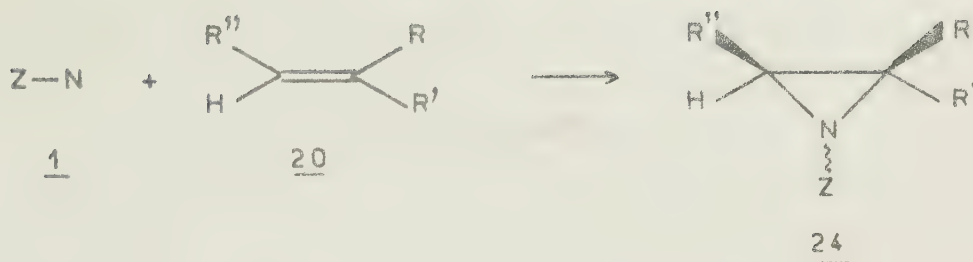


b) Le nitrene est piégé par le N-aminoimide pour donner un composé 21, peu stable, qui se décompose en imide 22 ou qui est oxydé par Pb(OAc)₄ en tétrazène 23.



Lorsque une mole de Pb(OAc)₄ est additionnée lentement à une mole de Z - NH₂, le tétracétate de plomb n'est pas entièrement réduit et le phthalimide formé est abondant. Ceci peut s'expliquer par le fait que le nitrene formé en faible concentration est piégé par Z - NH₂. Cette insertion du nitrene donne 21 qui se décompose en imide 22 puisque Pb(OAc)₄ est préférentiellement consommé, dans les conditions d'une addition lente, par ZNH₂. L'oxydation du composé 21 en tétrazène est ainsi défavorisée. Si l'addition de Pb(OAc)₄ est rapide, ce dernier est entièrement consommé par ZNH₂ et par 21.

c) Le nitrene est piégé par l'oléfine 20 et donne une aziridine de formule générale 24.



L'addition lente de $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ sur $\text{Z}-\text{NH}_2$ en présence d'oléfine donne peu de tétrazène. La duplication du nitrène en tétrazène 23 est donc peu importante. Dans ces conditions, le nitrène donne pratiquement deux réactions parallèles. En comparant les rendements en aziridine d'une part et les rendements en imide d'autre part, dans des réactions conduites de façon identiques, on peut apprécier la réactivité d'un nitrène donné vis à vis d'une série d'oléfines.

Les rendements en aziridines, moyennes entre plusieurs expériences, conduites dans des conditions comparables, sont déterminés à partir du rapport entre les quantités d'aziridines formées et d'oléfines 20 non transformées, par dosage par RMN sur le mélange brut, ou par pesée.

TABLEAU I

Rdt de la conversion de l'oléfine 20, $\text{R}'' = \text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4$ en aziridine par le nitrène 1

	R =	CN	CN	CN	CO_2Et	Et	Me	CN	CN
	R' =	CO_2Me	CONH_2	CN	CO_2Et	NO_2	NO_2	$\text{PO}(\text{OEt})_2$	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Mep}$
Y = {	pMeO	35 ^(b)	17 ^(c)	0	40	50	66	-	-
	mMeO	65 ^(b)	74	-	40	-	-	-	-
	H	73	81	14 ^(a)	48	50	58	18	0
	pCl	83	90	25 ^(a)	51	62	80	-	-
	pNO ₂	95	83	35 ^(a)	96	70	85	50	20

a- L'aziridine, non isolée, est transformée en présence d'eau, en oxazole 26 (voir chapitre II).

b- L'aziridine se transpose en oxazole 25.

c- L'aziridine se transpose en oxazole 26. (transposition quantitative).

TABLEAU II

Conversion de l'oléfine 20, $R''=C_6H_5$, $R=H$ en aziridine par le nitrène 1

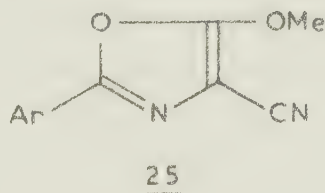
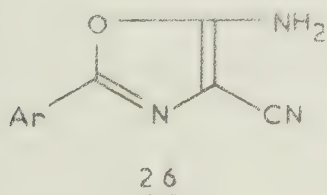
Oléfine <u>20</u> , R'	CO_2Me	COC_6H_5	CHO	CN	H
Aziridine : Rdt %	75	70	50	35	42

TABLEAU III

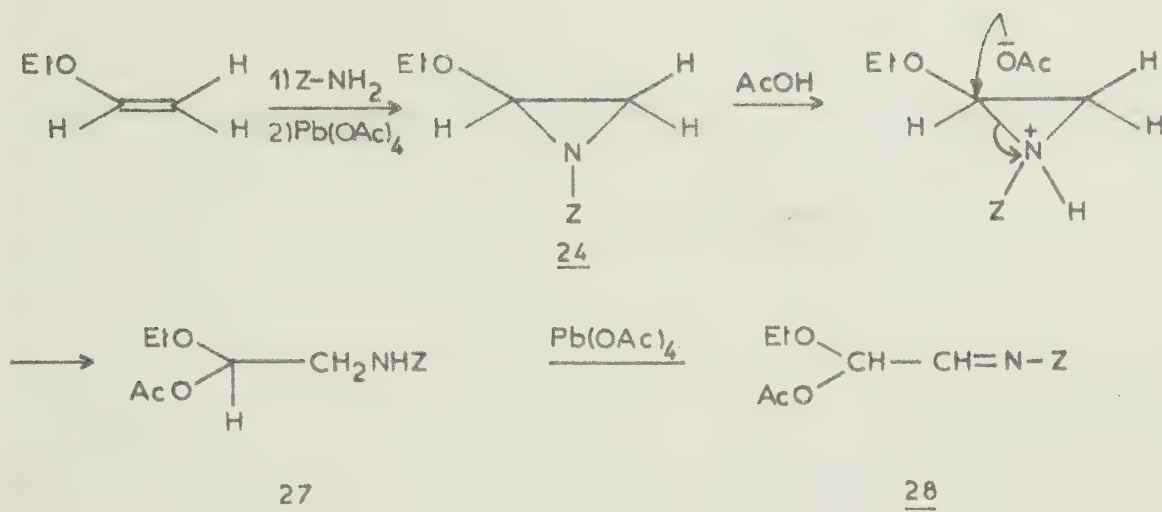
conversion de l'oléfine 20 en aziridine, par les nitrènes 1, 1a, 1b.

Oléfines	Nitrènes		
	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1</u>
<u>20</u> , $R=CN$, $R'=CO_2Me$, $R'' = pClC_6H_4$	13	50	83
cyclohexène	35	46	30
<u>20</u> , $R=R'=R''=Me$	-	-	57
<u>20</u> , $R=R'=H$, $R''=EtO$	91	92	95

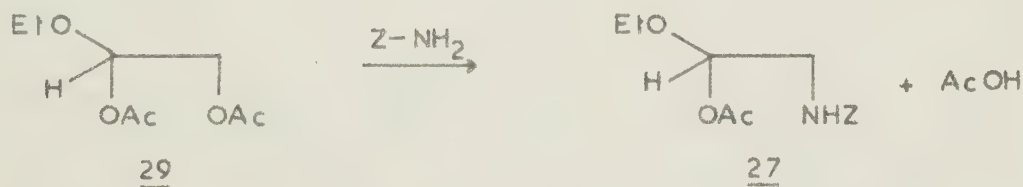
Certaines aziridines, instables dans les conditions de la synthèse n'ont pas pu être isolées : en présence du nitrène 1, les oléfines 20, $R'' =$ méta ou para $MeOC_6H_4$, $R=CN$ et $R'=CO_2Me$, donnent les oxazoles 25, $Ar = m$ ou p $MeOC_6H_4$. Les oléfines 20, $R'' = pYC_6H_4$, $R=R'=CN$ conduisent, après hydrolyse, aux oxazoles 26. L'oxazole 26 est aussi isolé lors de l'addition du nitrène 1 sur l'oléfine 20, $R''=pMeOC_6H_4$, $R=CN$ et $R'=CONH_2$.



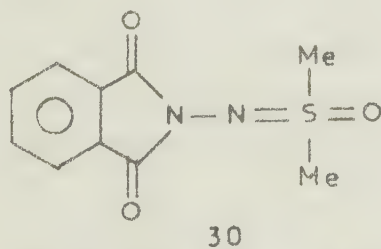
Il en est de même pour l'aziridine 24, $R''=EtO$, $R=R'=H$, qui, contrairement à la plupart des aziridines étudiées, est assez basique pour subir, en présence d'acide acétique (qui provient de la réduction du tétracétate de plomb) une ouverture du cycle aziridine. On obtient ainsi l'acétate 27, acétate qui est oxydé par le tétracétate de plomb, en acétate 28 :



En utilisant un excès de $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, on isole exclusivement l'acétate 28. $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ réagit avec $\text{EtOCH}=\text{CH}_2$ pour donner un diacétate 29. On pourrait penser que l'acétate 27 résulte de l'action du N-aminophthalimide 2 sur le diacétate 29.



Mais ce schéma réactionnel doit être exclu, car, en présence de ZNH_2 , $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ne réagit pas sur l'éthoxyéthylène, mais sur le N-aminoimide pour donner le nitrène 1a. En effet, en ajoutant au milieu réactionnel (1 mole d'oléfine, une mole de N-aminoimide et une mole de DMSO), une mole de $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, on isole l'iminosulfurane 30 (90 %), ce qui prouve la formation du nitrène. L'acétate 27 ne peut donc pas se former à partir du diacétate 29.



Les rendements en acétates 27 + 28 sont supérieurs à 90 %. L'aziridine 24 intermédiaire se forme donc avec un rendement supérieur à 90 %. Ainsi, l'éthoxyéthylène, oléfine nucléophile, est aussi réactive vis à vis des nitrènes 1 que les oléfines les plus électrophiles du tableau I. Une observation analogue a été faite, relative à l'oléfine 20, $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$, $\text{R}''=\text{CMe}_3$, qui donne avec le nitrène 1 autant d'aziri-

dine (61 %) que l'acrylate d'éthyle (65 %) dans les mêmes conditions (3,5).

*
* *

La réactivité des oléfines vis à vis des nitrènes dépend de plusieurs facteurs. L'encombrement de l'oléfine est un facteur important. Les oléfines tétrasubstituées ne réagissent pas avec les nitrènes, mis à part le tétracyanoéthylène (nous reviendrons sur ce cas dans le chapitre suivant).

L'influence des substituants s'explique qualitativement si la réaction est un processus concerté, (en accord avec la haute stéréospécificité), et contrôlé par les orbitales frontières (31).

Si la réaction entre l'oléfine et le nitrène a lieu sous contrôle des orbitales frontières d'énergies respectives E_1 , E_2 pour l'oléfine, E'_1 , E'_2 pour le nitrène, l'énergie d'interaction mise en jeu lors de la formation d'une liaison entre un atome r du premier composé et l'atome s du second peut s'écrire sous la forme (33-35) :

$$\Delta E = \frac{C^2}{2r} \frac{C'^2}{1s} \beta_{rs}^2 + \frac{C^2}{1r} \frac{C'^2}{2s} \beta_{rs}^2$$

$$\frac{E_2 - E'_1}{E'_2 - E_1}$$

Nous admettrons que, en première approximation, les numérateurs des deux termes de cette expression varient peu lorsqu'on change les substituants. Par exemple, dans un calcul fait par la méthode INDO, avec l'oléfine 20, $R'' = C_6H_5$, $R = CN$, lorsqu'on remplace $R' = CN$ par $R' = CO_2Et$, le coefficient C_1 de l'atome de carbone lié à R, dans la HOMO, passe de 0,371 à 0,343 et dans la LUMO, de 0,477 à 0,496. D'autre part, ces additions correspondant toujours à la formation de deux liaisons carbone - azote, nous ferons l'hypothèse que le terme β_{rs} est pratiquement une constante. Par contre, les dénominateurs peuvent varier de manière notable. Nous écrirons, par suite, l'énergie d'interaction sous la forme plus simple, a et b étant considérées comme sensiblement constantes.

$$\Delta E = \frac{a}{E_2 - E'_1} + \frac{b}{E'_2 - E_1} \quad (1)$$

Si les niveaux d'énergie sont disposés comme sur le schéma 1, on voit que l'introduction de groupes électroattracteurs sur l'oléfine, qui diminue E_1 et E_2 ,

augmente l'importance du 1er terme de (1), ce qui peut justifier la bonne réactivité des oléfines électrophiles et les séquences du tableau I. Dans ce cas, l'introduction d'un groupe électroattracteur sur le nitrène abaisse E'_2 et E'_1 . L'importance du 1er terme de (1) sera alors diminuée et la réactivité du nitrène, pour une oléfine donnée, diminue [tableau III, 1ère ligne].

Un groupe électrodonneur fixé sur l'oléfine élève les niveaux E_1 et E_2 , ce qui augmente l'importance du second terme de (1) et explique ainsi la réactivité de l'éthoxyéthylène. L'introduction du groupe électroattracteur $X = NO_2$ sur le nitrène augmente comme prévu, bien que faiblement, le rendement en aziridine obtenue à partir du cyclohexène (tableau III, 2ème ligne). Les résultats constatés avec l'éthoxyéthylène ne sont pas contradictoires, dans la mesure où les rendements observés avec les nitrènes 1, 1a et 1b (tableau IV, 4ème ligne), compris entre 91 et 95 % se situent dans la limite des incertitudes expérimentales de la méthode de dosage.



Schéma 1

Les valeurs expérimentales E'_1 et E'_2 n'étant pas connues, nous avons comparé les valeurs E_1 , E_2 , E'_1 et E'_2 calculées pour quelques éthyléniques 20 et le phthalimidonitrène 1 par la méthode de INDO (tableau IV).

TABLEAU IV

Oléfines 20, $R'' = pYC_6H_4$, $R = CN$

Y	R'	E_2 (eV)	E_1 (eV)
MeO	CN	1,91	-10,56
H	CN	1,81	-11,21
H	CO_2Et	1,58	-11,26
Cl	CN	0,79	-11,67
NO_2	CN	0,65	-11,89

Phthalimidonitrène 1c : $E'_2 = 1,82$ eV, $E'_1 = -10,06$ eV.

La disposition des orbitales du schéma 1 est, qualitativement en bon accord avec les résultats des calculs. Ceux-ci montrent, par ailleurs, que E_1 et E_2 sont peu modifiés si $R' = CO_2Et$ est remplacé par $R' = CN$ dans une oléfine 20, $R = CN$ (on remarque en outre que les λ_{max} des spectres ultra-violets des deux oléfines sont voisins). Or, l'oléfine 20 est bien plus réactive lorsque $R' = CO_2Et, CONH_2$ ou COC_6H_5 que lorsque $R' = CHO, CN$ ou H (tableaux I et II), ce qui n'est donc probablement pas uniquement imputable au déplacement de la LUMO de l'éthylénique. Il est possible que des interactions secondaires d'orbitales soient, au moins en partie, responsables des résultats observés.

On pourrait imaginer, comme pour un carbène singlet (36,37,38) une approche latérale du nitrène sur l'oléfine (schéma 2). Une telle possibilité



Les orbitales occupées sont hachurées.

Schéma 2

a été envisagée dans le cas du cyanonitrène (39,40). Le schéma 2 montre l'existence d'une interaction supra-antara entre l'orbitale P_y occupée de l'azote hybride sp (HOMO du nitrène) et la LUMO de l'oléfine et une interaction supra-supra entre la HOMO de l'oléfine et l'orbitale P_z vacante sur l'azote, l'axe de cette dernière étant parallèle à l'axe de l'orbitale P_z de l'azote imidique (LUMO du nitrène). Dans cette approche, le groupe imide et l'oléfine occupent des plans parallèles. L'examen des modèles de Dreiding indique que le carbone du carbonyle de l'imide est voisin d'un atome d'oxygène du carbonyle de l'oléfine ester (supposée plane). Le calcul INDO montre que, pour la LUMO du nitrène et la HOMO de l'oléfine, les signes des coefficients des orbitales atomiques sont tels qu'une interaction favorable est possible (schéma 3). Ces interactions peuvent apparaître si le composé carbonylé α -éthylénique adopte une conformation s-cis prédominante. C'est probablement le cas d'un ester, d'un amide,

d'une cétone : ainsi, l'abondance de la conformation s-cis de la chalcone serait de 83 % ⁽⁴²⁾. Par contre, le groupe carbonyle d'un aldéhyde α-éthylénique qui adopte essentiellement la conformation s-trans ⁽⁴¹⁾ et le groupe nitrile d'un nitrile α-éthylénique ne participent pas aussi aisément à une interaction avec le carbonyle de l'imide.

Cette interprétation suppose, bien sûr, que les coefficients des orbitales atomiques sur l'atome d'oxygène des carbonyles des oléfines comparées (aldéhyde et cétone) restent du même ordre de grandeur. Toutefois, nous n'écartons pas définitivement l'intervention de ces coefficients dans l'explication de la différence de réactivité entre cétone et aldéhydes (la régiosélectivité de Diels-Alder a été, en effet, expliquée de cette façon ⁽⁴⁹⁾).

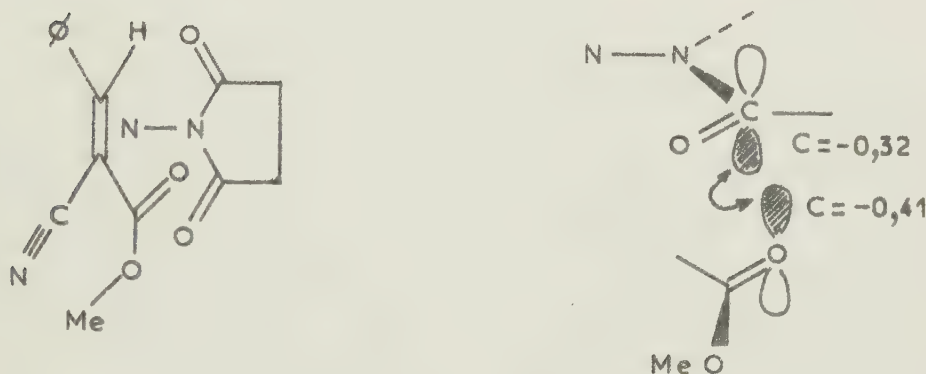


Schéma 3

La réactivité du phthalimidonitrène sur les composés aromatiques peut aussi s'interpréter en considérant un processus concerté contrôlé par les orbitales frontières. En effet, le phthalimidonitrène est inactif vis à vis du benzène et de l'anisole, mais il réagit avec le diméthoxybenzène ⁽⁴³⁾.

Depuis la publication de cette description du mode d'approche du nitrène sur l'oléfine ^(31,32) une confirmation expérimentale a été obtenue ⁽⁴⁴⁾. En effet, l'addition du phthalimido nitrène sur l'acrylate de méthyle, à 35°, conduit à l'invertomère le moins stable, où le groupe phthalimidyle et le groupe ester sont syn (schéma 4). Cet isomère se transforme irréversiblement, à la température ambiante, en isomère stable, anti. Un résultat analogue est obtenu

avec le méthacrylate de méthyle.

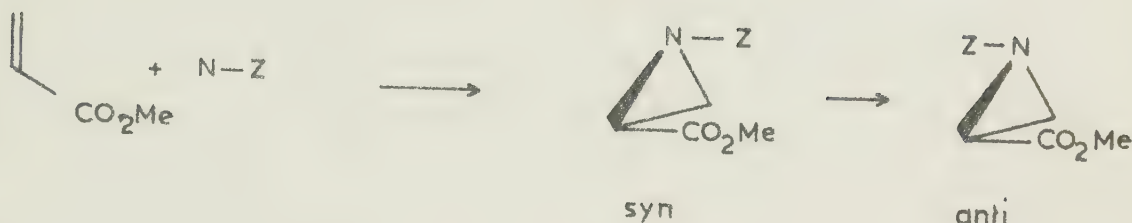


Schéma 4

En conclusion, la réactivité des diacylaminonitrènes (N-imidonitrènes) vis à vis des oléfines et la stéréochimie des aziridines obtenues s'expliquent bien si l'on admet que le nitrène est dans l'état singulet et que la réaction est un processus concerté, contrôlé par les orbitales frontières, avec éventuellement des interactions secondaires d'orbitales au niveau des groupes carbonyle de l'oléfine et du groupe imide du nitrène.

Des calculs récents effectués sur certains aminonitrènes comme H₂N-N ou CH₃-NH-N montrent que l'état triplet est plus stable que l'état singulet (52). S'il en était ainsi pour les diacylaminonitrènes, il faudrait admettre que ces nitrènes sont formés et piégés dans l'état singulet avant leur interconversion (lente) dans l'état fondamental triplet.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés à 100 MHz avec un spectrographe JEOLCO MH 100. Les résultats sont donnés en 10^{-6} (ppm) par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne, les composés étant en solution dans CDCl_3 , sauf indications contraires. La multiplicité des signaux est indiquée de la façon suivante :

s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : multiplet.

Les spectres IR sont enregistrés avec un spectrographe Perkin-Elmer n° 225, les composés étant en suspension solide (nujol) sauf indications contraires. Les résultats sont donnés en cm^{-1} avec les conventions suivantes en ce qui concerne l'intensité d'absorption.

F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; e : épaulement.

Les spectres de masses sont enregistrés sur un spectrographe VARIAN MAT 311.

PREPARATION DES OLEFINES 20

Les α -cyano acrylates, α -cyano acrylamides, α -cyanoacrylonitriles et les diènes 10-13 sont préparés par la méthode de Brandon et Gardner (28) et les nitrooléfines selon Knoevenagel (45). Les oléfines 20, $R'' = Ar$, $R = CN$, $R' = pMeC_6H_4 SO_2$ et 20, $R'' = Ar$, $R = CN$, $R' = PO(OEt)_2$ sont préparées par la méthode de Cope (46).

PREPARATION DES N-AMINO IMIDES 2

Les N-aminosuccinimides et les N-aminophthalimides ont été préparés selon les méthodes indiquées dans la littérature (47, 48). La synthèse des N-aminophthalimides substitués en 3 ou 4 par le groupe NO_2 a été réalisée à partir des nitro-3 ou 4 phthalimides, par la méthode de Drew et Hatt (47) que nous avons modifiée.

nitro-3 N-aminophthalimide

A $2 \cdot 10^{-2}$ mole de nitro-3 phthalimide, on ajoute une solution de $2,4 \cdot 10^{-2}$ mole d'hydrate d'hydrazine dans 60 cm^3 d'éthanol. Le mélange hétérogène est porté à l'ébullition pendant 20 mn, refroidi, et versé dans 150 cm^3 d'eau glacée. Après neutralisation par HCl 4 N, la solution aqueuse abandonne un mélange de NO_2 -3 amino phthalimide et de NO_2 -3 phthalhydrazide. Ce mélange est agité à quatre reprises dans le bicarbonate de sodium N, l'insoluble étant filtré et lavé. On recueille ainsi le NO_2 -3 aminophthalimide. $F = 195^\circ$ [éthanol] ; Rdt = 48 %.

Analyse

Calc. %	C 46,38	H 4,41	N 20,29
Tr.	46,36	2,61	20,11

IR : 3345 (f) ; 3285 (f) ; 1778 (f) ; 1710 (F) ; 1536 (m).

nitro-4 N-aminophthalimide

Les proportions de nitro-4 phthalimide, d'hydrate d'hydrazine et de solvant étant les mêmes que précédemment, le mélange hétérogène est chauffé jusqu'à début d'ébullition, refroidi rapidement et versé dans l'eau glacée. Le précipité obtenu est essoré et agité deux fois dans le bicarbonate de sodium N/10. L'insoluble, après filtration et lavage, est recristallisé dans l'éthanol : paillettes jaunes. $F = 220^\circ$, Rdt = 33 %.

Analyse	Calc. %	C	46,38	H	2,41	N	20,29
	Tr.		45,98		2,75		20,26

IR : 3315 (f), 3245 (f) , 1774 (f), 1706 (F) , 1524 (m).

PREPARATION DES HYDROXY LACTAMES 3, R = $\emptyset$ CH₂

A une suspension de 0,05 mole de chlorure de benzyl magnésium dans l'éther, on ajoute goutte à goutte, une solution de 0,01 mole d'imide dans 5 cm³ de benzène et 15 cm³ d'éther. Après 3 h de chauffage, la suspension est versée sur un mélange de 40 g de glace et de 2 cm³ de H₂SO₄ concentré. La solution étherée est décantée, évaporée partiellement à froid et refroidie. L'hydroxylactame 3 précipite : cristaux blancs. $F = 125-130^\circ$ déc. Rdt : 43 %.

Analyse	Calc. %	C	77,09	H	6,14	N	7,82	O	8,94
	Tr.		76,94		6,16		7,75		8,62

IR : 3200 m , 3345 f, 1662 F.

RMN : multiplet entre 2,7 et 3,6 ppm.

Hydroxylactame 3, R = CH₂-CH = CH₂. Rdt = 27 %, $F = 110-115^\circ$.

IR (CCl₄) : 3575 m, 3340 f, 1698 F.

PREPARATION DES LACTAMES 5

Après séparation de l'hydroxy lactame 3, R = $\emptyset$ -CH₂, la solution étherée abandonne à température ambiante, le lactame 5, R = $\emptyset$, $F = 190^\circ$ (benzène) Rdt = 43 %.

D'autre part, l'hydroxylactame 3 porté à sa température de fusion (bain d'huile) se transforme en lactame 5. Rdt = 98 %.

Analyse	Calc. %	C	81,17	H	5,88	N	8,23	O	4,73
	Tr.		80,86		5,85		8,27		5,13

IR : 3325 f, 3260 f 3200 f, 1698 m, 1652 F.

RMN : 6,36 t (1H)*, 3,68 d (2H)*, 4,25 (2H). *J = 1 à 2 Hz.

Lactame 5, R = CH = CH₂. Rdt = 14 %, F = 134° (benzène).

Analyse	Calc. %	C	78,23	H	6,39
	Tr.		78,18		6,35

IR (CCl₄) : 3340 f, 1704 m, 1652 F.

S-TETRAZINE 4, R = C₆H₅

L'hydrolyse du composé résultant de l'addition du bromure de phénylmagnésium sur l'imide conduit à un mélange d'hydroxy lactame 3 et de S-tétrazine 4. Après chauffage de ce mélange au bain d'huile (120°C, 45 mn) on isole la S-tétrazine 4. Rdt = 84 %. F > 345°.

Analyse	Calc. %	C	80,98	H	5,52	N	8,59	O	4,91
	Tr.		81,15		5,55		8,53		4,99

IR : 3260 f, 1702 F.

RMN : δ = 2,83 q (4H), δ = 4,43 s(2H)

J = 15 Hz

S-TETRAZINE 4, R = CH₃

L'hydrolyse du magnésien conduit dans ce cas directement à la S-tétrazine. Rdt = 81 %, non purifié.

IR : 3240 m, 1672 F.

La grande insolubilité de ce composé n'a pas permis l'enregistrement de son spectre de RMN.

IMINOSULFURANNE 6

Une solution de 10^{-2} mole de $Pb(OAC)_4$ dans CH_2Cl_2 est ajoutée goutte à goutte à une solution de 10^{-2} mole de lactame 5, $R' = C_6H_5$ et de 10^{-1} mole de DMSO dans CH_2Cl_2 . La solution, après lavage à l'eau, est séchée et évaporée. On obtient l'iminosulfuranne 6. Rdt = 94 %. Cristaux blancs. $F = 125^\circ$ (alcool).

Analyse	Calc. %	C 72,11	H 5,77	N 6,73
	Tr.	71,91	5,69	6,75

IR : 1700 (F), 1652 (F), 1202 (F), 1170 (f).

RMN : 6,53 t (1H)*, 3,73 d (2H)*, 3,04 s (6H). *J = 1 à 2 Hz.

PREPARATION DES AZIRIDINES

0,01 mole d'éthylénique et 0,012 mole de N aminophthalimide ($X=H$ ou NO_2) sont dissous dans 150 cm³ de CH_2Cl_2 . On ajoute, à froid, sous agitation et à la vitesse d'environ 2 gouttes par seconde, une solution homogène de 0,012 mole de $Pb(OAC)_4$ dans 30 cm³ de CH_2Cl_2 . La solution est lavée par l'eau, par la soude N qui dissout le phthalimide, puis par l'eau et enfin séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous vide à température ordinaire. Si l'oléfine de départ possède une fonction amide, la plus grande partie de l'aziridine précipite lors du premier lavage à l'eau. Elle est pure et peut être analysée telle quelle sans recristallisation. Dans les autres cas, le mélange brut est lavé à l'éther où l'éthylénique non transformé se dissout.

La solution de soude, neutralisée par HCl dilué abandonne l'imide 22. Le tétrazène 23 est séparé de l'aziridine grâce à son insolubilité dans les solvants organiques.

Les aziridines les plus stables peuvent être recristallisées dans le benzène, le chloroforme, le méthanol ou l'éthanol. D'autres, moins stables se transposent à chaud dans les solvants non protiques. Elles sont recristallisées à froid dans le mélange $CHCl_3 + CCl_4$. Enfin, les aziridines les plus instables se transposent en solution à la température ambiante et n'ont pu être recristallisées.

PREPARATION DES ACETATES 27 et 28

Lorsque l'oléfine est l'éthoxyéthylène, on obtient, après évaporation de CH_2Cl_2 , une huile qui cristallise partiellement (mélange 50 : 50 de 27 et 28). L'acétate 27 est séparé par cristallisation fractionnée dans le mélange benzène-éther (50 %) et recristallisé dans le benzène. Acétate 27, Z = phtalimidyle F = 120°.

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	57,53	5,48	9,59
	Tr.	57,45	5,18	9,82

IR : 3310, 1776 f, 1728 F, 1720 m.

RMN : 1,14 (t, 3H), 2,08 (s, 3H), 2,24 (m, 2H), 3,72 (m, 2H), 5,98 (t, 1H).

Acétate 28.

Le mode opératoire est le même que précédemment, mais on utilise 0,02 mole de $\text{Pb}(\text{OAc})_4$. L'huile obtenue après évaporation de CH_2Cl_2 contient 85 % de 25 et 15 % de 27. L'acétate 28 est purifié par recristallisation dans le benzène : F = 105°.

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	57,93	4,83	9,66
	Tr.	57,80	4,60	9,85

IR : 1770 f, 1732 F, 1720 m.

RMN : 1,28 (t, 3H), 2,15 (s, 3H), 3,83 (m, 2H), 6,34 (d, 1H), 8,84 (d, 1H).

Acétate 27a, Z = NO_2 -3 phtalimidyle.

RMN : 1,00 (t, 3H), 2,10 (s, 3H), 3,79 (m, 2H), 4,10 (m, 2H), 6,07 (t, 1H).

Acétate 28a, Z = NO_2 -3 phtalimidyle.

RMN : 1,48 (t, 3H), 2,16 (s, 3H), 3,78 (m, 2H), 6,30 (d, 1H), 8,17 (d, 1H).

Acétate 27b Z = NO_2 -4 phtalimidyle.

RMN : 1,19 (t, 3H), 2,10 (s, 3H), 3,77 (m, 2H), 4,12 (m, 2H), 5,95 (t, 1H).

Acétate 28b, Z = NO₂-4 phtalimidyle.

F = 122°C (benzène).

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	50,15	3,88	12,54
	Tr.	50,18	4,03	12,37

IR : 1776 (f), 1725 (F), 1712.

RMN : 1,26 (t, 3H), 2,15 (s, 3H), 3,77 (m, 2H), 6,29 (d, 1H), 9,27 (d, 1H).

Aziridine 24b, R'' = pClC₆H₄, R = CN, R' = CO₂Me, Z = NO₂-4 phtalimidyle.

F = 144-5° (EtOH).

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	53,46	2,58	13,13
	Tr.	53,16	2,76	12,51

IR : 2250 (f), 1780 (f), 1749 m, 1722 F, 1528.

RMN : δ 3,88 (s, 3H) 4,88 (s, 1H).

Aziridine 24a, R'' : pClC₆H₄, R = CN, R' = CO₂Me, Z = NO₂-3 phtalimidyle (non purifiée).

RMN : 3,86 (s, 3H), 4,86 (s, 1H).

Aziridine 24b, R, R'' = (CH₂)₅, R' = H, Z = NO₂-4 phtalimidyle. F = 186° (EtOH).

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	58,54	4,53	14,63
	Tr.	58,11	4,67	14,46

IR : 1760 f, 1703 F, 1536 m.

RMN : 1,37 (m, 4H), 2,10 (m, 4H) 2,75 (m, 2H).

Aziridine 24a, R,R'' = (CH₂)₅, R' = H, Z = NO₂-3 phtalimidyle. F = 186° (EtOH).

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	58,54	4,53	14,63
	Tr.	58,25	4,64	14,28

IR : 1768 f, 1704 F, 1526 m.

RMN : 1,35 (m, 4H), 2,10 (m, 4H), 2,75 (m, 2H).

Aziridine 24, R = R' = R'' = Me. Huile Eb₁ = 148-150°

Analyse	Calc. %	C	67,83	H	6,09	N	12,17
	Tr.		67,52		5,92		11,97

IR : 1758 f, 1708 F.

RMN : 1,29 (s, 3H), 1,37 (s, 3H), 1,40 d, 3H), 2,76 (q, 1H).

Aziridine 24, R'' = C₆H₅, R = H, R' = CO₂Me. F = 144° (CCl₄)

Analyse	Calc. %	C	67,08	H	4,35	N	8,70
	Tr.		67,09		4,30		8,45

IR : 1779 f, 1726 e, 1712 F.

RMN : 3,74 (s, 3H), 3,95 (q, 2H, J = 6Hz).

Aziridine 24, R'' = C₆H₅, R = H, R' = COC₆H₅. Cristaux blancs, F = 124° (CHCl₃ + CCl₄).

Analyse	Calc. %	C	75,00	H	4,35	N	7,61
	Tr.		74,88		4,47		7,49

IR : 1764 f, 1708 F, 1657 m.

RMN : 4,54 (q, 2H, J = 6Hz).

Aziridine 24, R'' = C₆H₅, R = H, R' = CHO. F = 137° (CHCl₃ + éther de pétrole).

Analyse	Calc. %	C	69,86	H	4,11	N	9,59
	Tr.		69,67		4,13		9,72

IR : 1778 f, 1736 e, 1712 F.

RMN : 3,73 (m, 1H), 4,42 (d, 1H, J = 5 Hz), 9,81 (d, 1H, J = 3 Hz).

Aziridine 24, $R'' = C_6H_5$, $R = H$, $R' = CN$. $F = 134^\circ$ (éther + éther de pétrole).

Analyse :	Calc. %	C 70,59	H 3,80	N 14,53
	Tr.	70,12	3,90	14,25

IR : 2243 f, 1781 f, 1716 F.

RMN : 3,97 (q, 2H).

Aziridines 24, $R'' = Y - C_6H_4$, $R = CN$, $R' = CO_2Me$.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux V et VI. Ces aziridines sont recristallisées à froid dans le mélange $CHCl_3-CCl_4$ 50 : 50.

La recristallisation doit être opérée le plus rapidement possible, ces aziridines se transposant dans $CHCl_3$ à la température ambiante en oxazoles.

TABLEAU V

Analyse des aziridines 24, $R'' = YC_6H_4$, $R = CN$, $R' = CO_2Me$

R''	C %		H %		N %	
	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
C_6H_5	65,70	65,45	3,75	3,78	12,10	11,52
$pClC_6H_4$	59,73	59,64	3,15	3,54	11,00	10,61
$pNO_2C_6H_4$	58,18	57,57	3,06	3,24	14,29	13,68

Aziridines 24c, $R'' = Y - C_6H_4$, $R = CN$, $R' = CO_2Me$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII. Ces aziridines sont recristallisées dans le mélange $CHCl_3$ -éther 50 : 50. Les rendements en aziridines montrent que la réactivité du nitrène 1c vis à vis des dérivés 20, $R'' = YC_6H_4$, $R = CN$, $R' = CO_2Me$ suit la même séquence que celle du nitrène 1 (tableau I).

TABLEAU VI

F^oC, et données spectroscopiques des aziridines 24, R" = YC₆H₄, R = CN, R' = CO₂Me

R"	F°C	IR	RMN		
		$\nu_{C \equiv N}$	$\nu_{C = O}$	δ_{CH_3}	δ_{CH}
C ₄ H ₆	165	2260 f	1760 f 1744 e 1720 F	3,76 s	4,84 s
pClC ₆ H ₄	154	2240 f	1784 f 1728 e 1716 F	3,88 s	4,92 s
pNO ₂ C ₆ H ₄	184	-	1784 f 1748 1716	3,84 s	4,90 s

TABLEAU VII

Aziridines 24c, R" = Y-C₆H₄, R = CN, R' = CO₂Me

R"	Rdt%	F•C	$\nu_{C \equiv N}$	IR	$\nu_{C=O}$	δ_{CH_2}	δ_{OCH_3}	δ_{CH}
pMeOC ₆ H ₄	37(a)	-	-	1764 f 1736 e 1702 F		3,46 q 3,74 s-3,8 s		4,76 s
C ₆ H ₅	54	150 déc.	2257 f	1772 f 1736 F 1704 F		3,44 q	3,72 s	4,76 s
pClC ₆ H ₄	58	140 déc.	2245 f	1775 f 1740 c 1713 F		3,44 q	3,72 s	4,72 s
pND ₂ C ₆ H ₄	72	130 déc.	-	1768 f 1728 F 1710 m		3,47 q	3,78 s	4,82 s

[a] : 32 % d'aziridine + 5 % d'oxazole. Aziridine non recristallisée.

Aziridines 24, $R'' = Y - C_6H_4$, $R = CN$, $R' = CONH_2$

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VIII et IX.

TABLEAU VIII

Analyse des aziridines 24, $R'' = Y - C_6H_4$, $R = CN$, $R' = CONH_2$

R''	C %		H %		N %	
	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
mMeOC ₆ H ₄	62,98	62,92	3,87	3,93	15,47	15,20
C ₆ H ₅	65,06	64,89	3,61	3,72	16,87	16,82
pClC ₆ H ₄	58,94	58,86	3,00	3,07	15,28	15,09
pNO ₂ C ₆ H ₄	57,29	57,28	2,92	3,10	18,57	18,46

Aziridines 24, $R'' = Y - C_6H_4$, $R = R' = CO_2Et$.

Ces composés sont recristallisés dans le mélange $CHCl_3$ + éther ou bien dans l'éthanol. Les résultats de leur étude sont rassemblés dans les tableaux X et XI.

TABLEAU IX

Aziridines 24, R" = Y-C₆H₄, R = CN, R' = CONH₂

R ^u	F° C	ν_{N-H}	$\nu_C \equiv N(f)$	$\nu_C = O(f)$	$\nu_C = O(F)$	δ_{MeO}	δ_{CH}
mMeOC ₆ H ₄	148	3375	3180	2240	1768 (c)	1716 (c) 1696 1675	3,82 s(a) 5,41 s(a)
C ₆ H ₅	133	3440	3340	2245	1768	1724 1693 -	- 5,88 s(b)
pClC ₆ H ₄	179	3345	3175	2224	1768	1720 1676 -	- 5,74 s(b)
pNO ₂ C ₆ H ₄	189	3360	3160	2245	1770	1720 1676 -	- 5,90 s(b)

(a) - acétone d6.

(b) - pyridine d5.

(c) - doublet.

TABLEAU X

Analyse des aziridines 24, $R'' = Y-C_6H_4$, $R = R' = CO_2Et$

R''	C %		H %		N %	
	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
pMeOC ₆ H ₄	63,02	62,95	5,02	5,02	6,39	6,19
mMeOC ₆ H ₄	63,02	62,66	5,02	5,03	6,39	6,40
C ₆ H ₅	64,71	64,61	4,90	4,98	6,86	6,80
pClC ₆ H ₅	59,66	59,63	4,29	4,40	6,33	6,16
pNO ₂ C ₆ H ₅	58,28	57,90	4,19	4,17	9,27	9,67

Aziridines 24, $R'' = Y-C_6H_4$, $R = NO_2$, $R' =$ alcoyle : ces aziridines sont recristallisées dans EtOH. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux XII et XIII.

TABLEAU XII

Analyse des aziridines 24, $R'' = Y-C_6H_4$, $R = NO_2$

R''	R'	C %		H %		N %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
pMeOC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	62,13	61,97	4,64	4,85	11,44	11,70
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	64,09	64,15	4,45	4,54	12,46	12,49
pClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	58,14	57,89	3,77	4,01	11,31	11,20
pNO ₂ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	56,55	56,64	3,66	3,87	14,66	14,75
pMeOC ₆ H ₄	CH ₃	61,19	60,84	4,25	4,33	11,89	11,92
C ₆ H ₅	CH ₃	63,15	63,07	4,02	4,09	13,03	13,00
pClC ₆ H ₄	CH ₃	56,90	57,00	3,63	3,67	11,72	11,79
pNO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	55,28	55,29	3,52	3,52	15,18	15,08

TABLEAU XI

F¹³C et données spectroscopiques des aziridines 24, R'' = YC₆H₄, R = R' = CO₂Et

R''	F ¹³ C	$\nu_{\text{C}} = 0$	δCH_3 (6H)	δOMe (3H)	δCH_2 (4H)	δCH (1H)
pMeOC ₆ H ₄	146	1764 - 1712	1,04 (t)	1,26 (t)	3,81 (s)	4,12 (q) 4,22 (q) 4,73 (s)
mMeOC ₆ H ₄	137	1766 1744 1712	1,02 (t)	1,26 (t)	3,76 (s)	4,14 (m, 4H) 4,76 (s)
C ₆ H ₅	142	1778 - 1724	1,02 (t)	1,27 (t)	-	4,08 (q) 4,22 (q) 4,78 (s)
pClC ₆ H ₄	124	1769 1748 1712	1,04 (t)	1,27 (t)	-	4,16 (m, 4H) 4,74 (s)
pND ₂ C ₆ H ₄	158	1784 - 1726	1,06 (t)	1,29 (t)	-	4,16 (q) 4,30 (q) 4,88 (s)

TABLEAU XIII

F[•]C et données spectroscopiques des aziridines 24, R" = YC₆H₄, R = NO₂.

R"	R'	F [•] C	ν _C = 0	ν _{NO₂}	δCH ₃	δCH ₂	δOMe	δCH
pMeOC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	114	1770 f 1720 F	1542 m 1512 m	1,09 (t)	2,14 (m)	3,78 (s)	5,33 (s)
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	157	1770 f 1720 F	1544 m	1,11 (t)	2,16 (m)	-	5,41 (s)
pClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	160	1760 f 1718 F	1534 m	1,10 (t)	2,15 (m)	-	5,37 (s)
pNO ₂ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	208	1764 f 1718 F	1534 m 1512 m	1,12 (t)	2,16 (m)	-	5,49 (s)
pMeOC ₆ H ₄	CH ₃	160	1771 f 1716 F	1530 m	1,86 (s)	-	3,81 (s)	6,29 (s)
C ₆ H ₅	CH ₃	153	1767 f 1715 F	1544 m	1,82 (s)	-	-	5,34 (s)
pClC ₆ H ₄	CH ₃	164	1770 f 1720 F	1538 m	1,84 (s)	-	-	5,32 (s)
pNO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	202	1768 f 1720	1534 m 1512 m	1,85 (s)	-	-	5,43 (s)

Aziridines 24c et 24d, $R'' = Y - C_6H_4$, $R = NO_2$, $R' = \text{alcoyle}$.

Ces aziridines sont recristallisées dans EtOH. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux XIV, XV et XVI.

TABLEAU XIV

Analyses

R''	R'	Z	C %		H %		N %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
pMeOC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	3,3-diphényl succinimidyle	68,79	68,70	5,31	5,14	8,92	8,85
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	"	70,75	70,82	5,22	5,42	9,52	9,38
pMeOC ₆ H ₄	CH ₃	"	68,12	68,10	5,24	5,12	9,17	8,97
C ₆ H ₅	CH ₃	"	70,25	70,39	4,92	4,96	9,84	9,57
pMeOC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	3,3-dibenzyl succinimidyle	69,74	69,73	5,81	5,90	8,42	8,49
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	"	71,64	72,00	5,76	5,85	8,96	8,72
pMeOC ₆ H ₄	CH ₃	"	69,13	69,02	5,76	5,40	8,64	8,70
C ₆ H ₅	CH ₃	"	71,21	71,33	5,49	5,61	9,23	9,10

Aziridine 24, $R'' = C_6H_5$, $R = CN$, $R' = PO(OEt)_2$
 $F = 126^\circ$ (benzène).

Analyse	Calc. %	C	59,29	H	4,70	N	9,87
	Tr.		59,52		4,64		9,97

IR : 1772 f, 1720 F.

RMN : 1,35 (t, 6H), 4,27 (q, 4H), 5,44 (d, 1H, JPH = 10 Hz).

TABLEAU XV

Aziridines 24c, R" = Y-C₆H₄, R = NO₂

R ^{''}	R'	F°C	Rdt %	ν _C = 0	ν _{NO₂}	δCH ₃	δCH ₂	δCH ₂ (imide)	δMeO	δCH		
pMeOC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	125	50	1766 f	1704 F	1538 m	1510 m	1,03 (t)	2,12 (m)	3,35 (s)	3,77 (s)	5,08 (s)
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	136	60	1774 f	1710 F	1538 m	-	1,03 (t)	2,10 (m)	3,46 (s)	-	5,15 (s)
pMeOC ₆ H ₄	CH ₃	153	66	1770 f	1710 F	1534 m	1510 f	1,80 (s)	-	3,45 (s)	3,75 (s)	5,07 (s)
C ₆ H ₅	CH ₃	153	56	1772 f	1706 F	1536 m	1518 e	1,79 (s)	-	3,47 (s)	-	5,12 (s)

TABLEAU XVI

Aziridines 24d, R" = Y-C₆H₄, R = NO₂

R ²	R ¹	F°C	Rdt	ν _C = 0	ν _{NO₂}	δCH ₃	δCH ₂	δCH ₂ (1mdle)	δCH ₂ (benzyle)	δMeO	δCH		
pMeOC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	120	57	1768 f	1702 F	1524 m	1510 m	0,96 (t)	1,99 (m)	2,55 (s)	3,01 q	3,80 s	4,89 (s)
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	144	65	1768 f	1704 F	1526 m	-	0,95 (t)	1,96 (m)	2,55 (s)	3,03 q	-	4,95 (s)
pMeOC ₆ H ₄	CH ₃	170	66	1766 f	1700 F	1530 m	-	1,67 s	-	2,55 (s)	3,00 q	3,77 (s)	4,89 (s)
C ₆ H ₅	CH ₃	150	66	1772 f	1704 F	1536 m	-	1,07 s	-	2,59 (s)	3,03 q	-	4,94 (s)
											3,05 q		

Aziridine 24, R" = pNO₂C₆H₄, R = CN, R' = PO (OEt)₂
F = 187°, (benzène).

Analyse	Calc. %	C	53,61	H	4,04	N	11,91
	Tr.		53,82		4,17		11,10

IR : 1785 f, 1733 F.

RMN : 1,38 (t, 6H), 4,30 (q, 4H), 5,50 (d, 1H, JPH = 10 Hz).

Aziridine 24, R" = pNO₂C₆H₄, R = CN, R' = SO₂C₆H₄pMe
F = 140° (CHCl₃)

Analyse	Calc. %	C	59,01	H	3,28	N	11,47
	Tr.		58,38		3,40		11,24

IR : 1770 f, 1731 F.

RMN : 2,51 (s, 3H), 6,10 (s, 1H).

Aziridine 24, R" = nC₃H₇, R = CN, R' = CO₂Et.
Rdt : 100 %. F = 110° (EtOH).

Analyse	Calc. %	C	62,29	H	5,20	N	12,84
	Tr.		62,32		5,15		12,96

IR : $\nu_{C\equiv N}$ 2245 (f), $\nu_{C=O}$ 1774 (f), 1736 (e), 1720 (F).

RMN : 1,08 (t, 3H), 1,29 (t, 3H), 1,87 (m, 4H), 3,91 (t, 1H), 4,23 (q, 2H).

Aziridine 14

Rdt = 49 % - F = 205° (benzène).

Analyse	Calc. %	C	60,81	H	3,38	N	14,19
	Tr.		60,83		3,62		14,04

IR : 2255 (f), 1786 (f), 1756 (e), 1736 (F).

RMN : 1,45 (t, 3H), 4,64 (q, 2H), 5,32 (m, 2H), 6,58 (m, 1H).

Aziridine 15

Rdt = 25 % - F = 228 (benzène).

Analyse	Calc. %	C 65,29	H 3,56	N 13,13
	Tr.	65,33	3,60	12,74

IR : 2260 (f), 1768 (f), 1743 (m), 1718 (e), 1710 (F).

RMN : 3,66 (m, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,55 (d, 1H), 5,67 (d, 1H).

Aziridine 16

F = 234° (alcool)

IR : 2250 (f), 1766 (f), 1732 (F), 1698 m

RMN : (CDCl₃ + CF₃COOH)

(forme protonée) : 2,62 (q, 1H), 3,46 (m, 1H), 4,21 (q, 1H), 6,68 (d, 1H).

Aziridine 17

Rdt = 34 % - F = 169° (benzène).

Analyse	Calc. %	C 71,87	H 3,81	N 12,70
	Tr.	72,16	3,95	12,65

IR : 2246 (f), 1780 (f), 1721 (F).

RMN : spectre compliqué par la présence probable d'invertomères : multiplets à 3,28 , 4,34 , 4,53 , 5,01 (3H).

Spectre de masse : Pic moléculaire à m/e = 551.

Aziridine 18

Rdt = 17 % non purifié

IR : 2239 (f), 1728 (f), 1722 (F), 1702 (e).

Aziridine 19

Rdt = 48 % - F = 161° (benzène + éther 50 : 50).

Analyse	Calc. %	C 70,22	H 3,96	N 12,05
	Tr.	70,37	4,03	12,09

IR : 2243 (f), 1775 (f), 1765 (f), 1725 (F), 1715 (e).

RMN : spectre compliqué par la présence probable d'invertomères ; on observe, à 21°C :

$$\begin{array}{l} \delta\text{OCH}_3 : 3,65(\text{s})72 \% \\ \quad \quad \quad 3,67(\text{s})28 \% \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \delta\text{OCH}_3 : 3,65(\text{s})72 \% \\ \quad \quad \quad 3,67(\text{s})28 \% \end{array}} \right\} 3 \text{ H}$$

$$\delta\text{CH} : 3,26 (\text{m}), 4,21 (\text{d}), 4,62 (\text{d}), 4,96 (\text{d}), 5,18 (\text{d}).$$

Les doublets sont d'inégale intensité et l'ensemble correspond à 3 H.

Spectre de masse : pic moléculaire à m/e = 581.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D.M. LEMAL dans nitrènes, W. LWOWSKI, Ed. J. WILEY and Sons, 1970, p. 362.
- 2 - R.S. ATKINSON et C.W. REES, Chem. Comm., 1230 (1967), J. Chem. Soc. (C), 772 (1969).
- 3 - D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, D.C. HORWELL et C.W. REES, Chem. Comm., 146 (1969).
- 4 - C.W. REES et M. YELLAND, Chem. Comm., 377 (1969).
- 5 - D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, D.C. HORWELL et C.W. REES, J. Chem. Soc., C, 576, (1970).
- 6 - M. BAUDRU et A. FOUCAUD, C.R. Acad. Sci., 270 C, 104 (1970).
- 7 - A. FOUCAUD et M. BAUDRU, C.R. Acad. Sci., 271 C, 1613 (1970).
- 8 - C.D. CAMPBELL et C.W. REES, Proc. Chem. Soc., 296 (1964). J. Chem. Soc. (C), 748, 752 (1969).
- 9 - R.W. ATKIN et C.W. REES, Chem. Comm. 152 (1969).
- 10 - J.A. ADAMSON, D.L. FORSTER, T.L. GILCHRIST et C.W. REES, J. Chem. Soc. (C), 981 (1971).
- 11 - L. HORNER et A. CHRISTMANN, Chem. Ber., 96, 388 (1963).
- 12 - K.K. MAYER, F. SCHRÖPPEL et J. SAUER, Tetrahedron Letters, 2899 (1972).
- 13 - J.A. ADAMSON, D.L. FORSTER, T.L. GILCHRIST et C.W. REES, Chem. Comm., 221 (1969).
- 14 - C.D. CAMPBELL et C.W. REES, J. Chem. Soc., (C), 742 (1969).
- 15 - Y. GOURIOU, C. FAYAT, A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 2293 (1970).
- 16 - G. CAUQUIS, B. CHABAUD et M. GENIES, Bull. Soc. Chim., 3487 (1973) ; Tetrahedron Letters, 2389 (1974).
- 17 - G. BOUTEVILLE, Y. GELAS-MIALHE et R. VESSIERE, C.R. Acad. Sci., 271 C, 1606, (1970).
- 18 - J.L. PIERRE, P. BARRET et P. ARNAUD, Bull. Soc. Chim., 3619 (1971).
- 19 - R.S. ATKINSON, Chem. Comm., 676 (1968).
- 20 - D.J. ANDERSON et D.C. HORWELL et R.S. ATKINSON, Chem. Comm., 1189 (1969).
- 21 - L. HOESCH et A.S. DREIDING, Chimia, 23, 405 (1969).
- 22 - W.H. URRY, H.W. KRUSE et W.R. Mc Bride, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6568 (1957).
- 23 - J.S. BROIS, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1079 (1970).
- 24 - F.A. CAREY et L.J. HAYES, J. Org. Chem., 38, 3107 (1973).
- 25 - A.G. ANASTASSIOU, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5512 (1965).
- 26 - A.G. ANASTASSIOU, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1527 (1968).
- 27 - G.C. TUSTIN, C.E. MONKEN et W.H. OKAMURA, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5112 (1972).

- 28 - P.D. GARDNER et R.L. BRANDON, J. Org. Chem., 22, 1704 (1957).
- 29 - J. MARTELLI, M. BARGAIN et R. CARRIÉ, C.R. Acad. Sci., 276C, 523 (1973).
- 30 - G.J. MARTIN, G. LAVIELLE, J.P. DORIE, G. STURTZ et M.L. MARTIN, C.R. Acad. Sci., 268 C, 1004 (1969).
- 31 - H. PERSON, F. TONNARD, A. FOUCAUD et C. FAYAT, Tetrahedron Letters, 2495 (1973).
- 32 - H. PERSON, C. FAYAT, F. TONNARD et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 635, (1974).
- 33 - R. SUSTMANN, Tetrahedron Letters, 2717 (1971).
- 34 - R. SUSTMANN et H. TRILL, Angew. Chem., Internat. Ed., 11, 838 (1972).
- 35 - M.J.S. DEWAR, The molecular orbital theory of organic chemistry, Mc Graw Hill, New York (1969).
- 36 - R. HOFFMANN, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1475 (1968).
- 37 - A.G. ANASTASSIOU, Chem. Comm., 991 (1968).
- 38 - G.L. CLOSS, Topics in stereochemistry, 3, 206 (1968).
- 39 - A.G. ANASTASSIOU, J. Amer. Chem. Soc., 89, 3184 (1967).
- 40 - A.G. ANASTASSIOU, H.E. SIMMONS et F.D. MARSH dans nitrènes, W. LWOWSKI, Ed., J. WILEY and Sons, New York, 1970, 305.
- 41 - C. BEAUTE, Z.W. WOLKOWSKI, J.P. MERDA et D. LELANDIS, Tetrahedron Letters, 2473 (1971).
- 42 - G. MONTAUDO, V. LIBRANDO, S. CACCAMESE et P. MARAVIGNA, J. Amer. Chem. Soc., 95, 6365 (1973).
- 43 - D.W. JONES, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 67 (1973).
- 44 - R.S. ATKINSON et R. MARTIN, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 386 (1974).
- 45 - E. KNOEVENAGEL et L. WALTER, Ber., 37, 4502 (1904).
- 46 - A.C. COPE, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2327 (1937).
A.C. COPE, C.M. HOFMANN, C. WICKOFF et E. HARDENBERGH, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3452 (1941).
- 47 - H.D.K. DREW et H.H. HATT, J. Chem. Soc., 16 (1937).
- 48 - A. FOUCAUD, R. ROUDAUT et C. FAYAT, Bull. Soc. Chim., 1915 (1972).
- 49 - K.N. HOUK, J. Amer. Chem. Soc., 95, 4093 (1973).
- 50 - W.H. URRY, P. SZECOI, C. IKOKU et D. MOORE, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2224 (1964).
- 51 - L.J. HAYES, F.P. BILLINGSLEY, II, et C. TRINDLE, J. Org. Chem., 37, 3924 (1972).
- 52 - N.C. BAIRD et R.F. BARR, Can. J. Chem., 51, 3303 (1973).

DEUXIEME PARTIE

Bien que les transpositions des aziridines aient donné lieu à de nombreuses études, les N-imidoaziridines substituées par des groupes électroattracteurs n'ont pas été examinées. Or, l'effet électronique des substituants et la fragilité relative de la liaison N-N peuvent influencer profondément le comportement de ces aziridines.

Nous envisagerons, dans cette partie, les transpositions des imido aziridines qui comportent au moins un substituant carbonylé, puis nous examinerons les gem dicyano - aziridines et enfin les imidoaziridines substituées par un groupe nitrile et deux groupes aromatiques.

1 - TRANSPOSITION DES N-IMIDO-AZIRIDINES SUBSTITUEES PAR AU MOINS UN GROUPEMENT CARBONYLE SUR LE CYCLE AZIRIDINE.

De nombreuses transpositions d'aziridines sont connues. La transposition d'aziridines N-substituées par un groupement insaturé en hétérocycle à 5 chaînons résulte d'une rupture de la liaison C-N du cycle : les N-acyl-aziridines donnent les oxazolines-2 (20a). Un autre type de transposition consiste en l'ouverture du cycle aziridine sous l'effet d'une substitution nucléophile intramoléculaire par un groupe fixé sur le cycle (8) :



Par contre, la thermolyse des acyl-2 aziridines conduit aux oxazoles par une rupture de la liaison carbone carbone du cycle aziridine (10) :



C'est ce type de rupture qui est observé avec les N-imido aziridines étudiées dans ce chapitre.

Mais ce type de rupture n'entraîne pas nécessairement la formation d'un oxazole. En effet, bien qu'un ylure d'azométhine se forme effectivement à partir des méthoxy carbonyl-2 aziridines, la thermolyse de ces composés conduit à des amino esters (35).

RESULTATS

Les N-imido aziridines substituées par au moins un groupement ester, cétone ou amide, se transposent, parfois dès la température ambiante, plus généralement dans le benzène ou le toluène à l'ébullition, pour donner des oxazoles, avec élimination de l'imide ZH (1). La transformation est généralement quantitative.

Aziridines <u>31</u> , <u>31c</u>	Oxazoles <u>25</u>
Aziridines <u>32</u>	Oxazoles <u>26</u>
Aziridines <u>33</u>	Oxazoles <u>41</u>
Aziridines <u>38</u>	Oxazoles <u>42</u>

Certaines aziridines, particulièrement fragiles, se transposent lors de leur recristallisation.

Les aziridines 36, 37 et 39 ne se transposent pas dans les conditions précédentes. Les aziridines isomères 34 et 35 donnent le même oxazole 43.

Les structures des oxazoles sont en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire et les propriétés spectroscopiques.

Dans la première partie, toutes les aziridines portaient le même numéro 24. Il nous a paru plus commode, dans le présent chapitre, de les distinguer par des numéros différents:

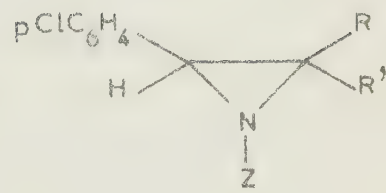


31, R = CO₂Me

32, R = CONH₂

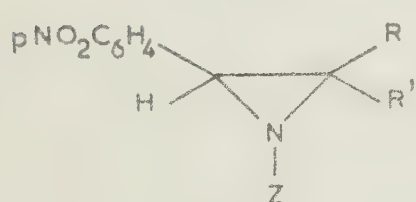


33



34, R = COMe, R' = CO₂Me

35, R = CO₂Me, R' = COMe



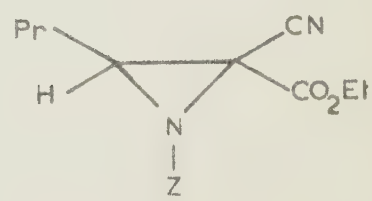
36, R = NO₂, R' = CO₂Me

37, R = CO₂Me, R' = NO₂

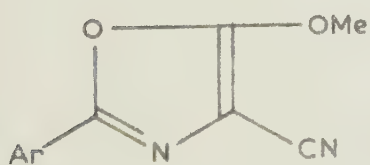


38, R = COφ

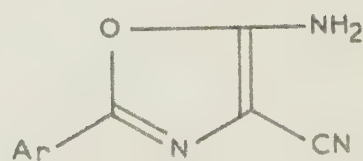
39, R = CO₂Me



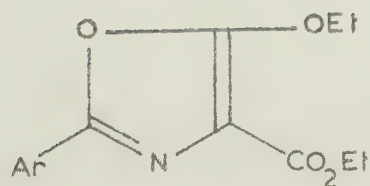
40



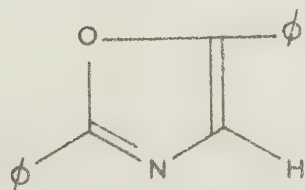
25



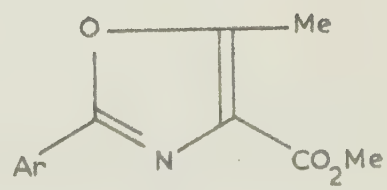
26



41

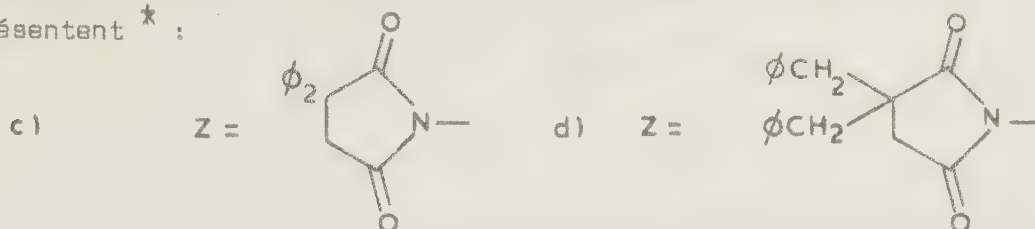


42



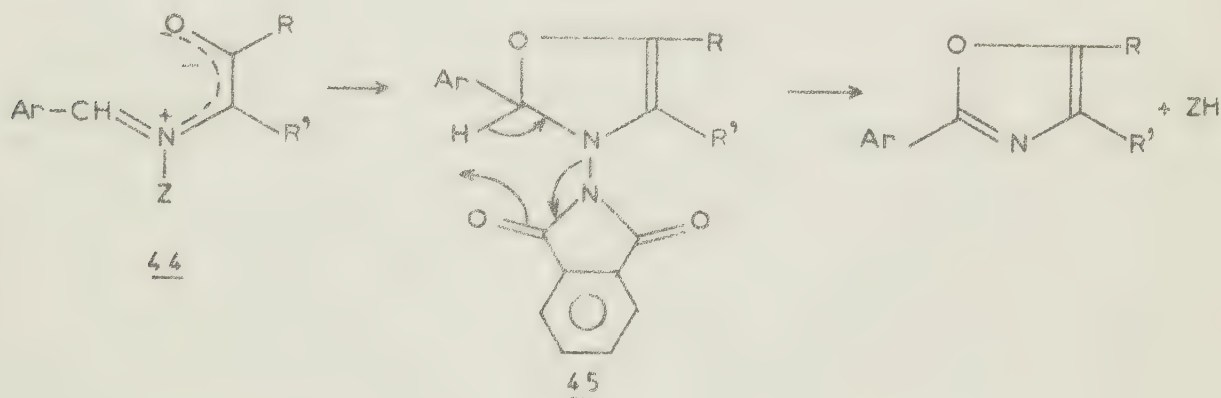
43

Lorsque le numéro de l'aziridine n'est pas affecté par une lettre, Z désigne le groupe phthalimidyle. Dans les autres cas, les lettres c et d représentent ^{*} :



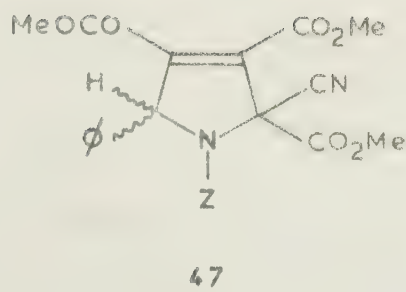
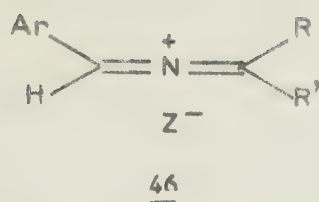
La formation des oxazoles peut s'interpréter en admettant, dans une première étape réversible, une ouverture conrotatoire de l'aziridine en ylure d'azométhine 44 (2). Ces ylures se forment effectivement à partir des aziridines, en particulier celles qui portent deux groupes électroattracteurs géminés (3-7). La cyclisation des alcoyl-1 aroyl-2 aziridines a déjà été interprétée de cette façon (10).

L'ylure 44 se cyclise en Δ-4 oxazoline et cette dernière s'aromatise irréversiblement en perdant HZ, selon une rétro-ène réaction (9).



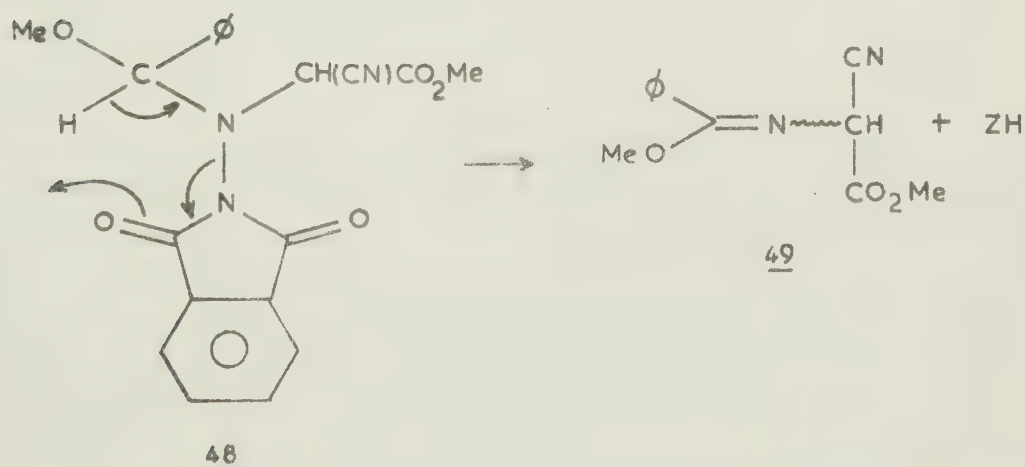
On pourrait aussi concevoir une ouverture disrotatoire de l'aziridine qui assisterait le départ nucléofuge de Z⁻ et conduirait au sel 46. Ce processus, connu dans le cas des cyclopropanes, a déjà été invoqué pour expliquer la solvolysse des chloro-1 aziridines (11,12).

* Les mêmes conventions d'écriture sont utilisées pour les aziridines (deuxième et troisième parties de ce mémoire) ainsi que pour les imines 56 et 57 (deuxième partie II B et deuxième partie expérimentale C).



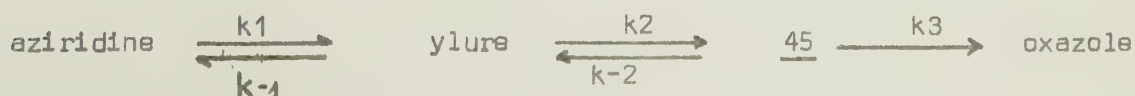
Mais ce mécanisme ne peut pas être retenu. En effet, l'ylure 44, Ar = $\emptyset$, R = OMe et R' = CN se forme effectivement. Il a été piégé par l'acétylène dicarboxylate de méthyle pour donner la Δ^3 pyrroline 47 à côté d'une importante quantité d'oxazole 25, Ar = $\emptyset$ (1).

D'autre part, la formation d'oxazole 25 peut être inhibée en utilisant le méthanol comme solvant. L'ylure additionne MeOH et conduit à un composé 48 non isolé, qui perd ZH pour donner l'imine 49. L'action du



méthanol sur des ylures d'azométhine a déjà été observée par Anastassiou (14).

L'influence de Ar sur la transposition de 31 et 31c a été étudiée dans le benzène à 66°C. La formation d'oxazole apparaît comme étant du 1er ordre en aziridine, ce qui est en accord avec le schéma cinétique suivant :



à condition d'admettre que les concentrations en ylure et en 45 soient

stationnaires (tableau I).

TABLEAU I

Influence des substituants Ar sur la thermolyse des aziridines 31 et 31c

Solvant C_6H_6 , $t^\circ = 66^\circ C$

Ar	$pNO_2C_6H_4$	$pClC_6H_4$	C_6H_5	$pMeOC_6H_4$
Constante de vitesse				
Aziridine <u>31</u> $k \times 10^4 \text{ mn}^{-1} \approx$	20	300	400	grande
Aziridine <u>31c</u> $k \times 10^4 \text{ mn}^{-1} \approx$	5	70*	100	2 000

* $k \times 10^4 \text{ mn}^{-1} \approx 100$ dans CH_3CN à $66^\circ C$.

On voit que la formation de l'oxazole est favorisée lorsque l'ylure est stabilisé par le groupe Ar et par la gem-disubstitution par des groupes électroattracteurs. Ainsi, dans le benzène à l'ébullition, les aziridines 40 et 39 sont stables dans les conditions de temps où les composés 31, Ar = Ø, R = CO_2Me ou CO_2Et sont totalement transposés. L'ylure, dissymétriquement substitué, a une structure polaire. Il se forme d'autant plus rapidement que le solvant est plus polaire (tableau II), ce qui s'explique bien car l'état de transition correspondant est plus polaire que l'aziridine de départ.

TABLEAU II

Influence du solvant sur la thermolyse des aziridines (T=66°C)

Aziridines	Durée	Solvants	% en oxazole
<u>31</u> , Ar = $\emptyset$	20 mn	C_6H_6	59
		CH_3CN	68
<u>31</u> , Ar = $pClC_6H_4$	25 mn	C_6H_6	56
		CH_3CN	68
<u>31c</u> , Ar = $\emptyset$	61 mn	C_6H_6	46
		CH_3CN	63
<u>31c</u> , Ar = $pClC_6H_4$	65 mn	C_6H_6	35
		CH_3CN	50

On observe en outre que Z = succinimidyle correspond à une aziridine plus stable que Z = phthalimidyle.

La facilité de formation des oxazoles dépend de la nature des groupes électroattracteurs géminés portés par le cycle aziridine : on constate que pour des substituants Ar et Z donnés, la vitesse de transposition en oxazole suit la séquence :



La présence d'un substituant nitrile augmente donc nettement la vitesse d'apparition des oxazoles.

L'étude de la thermolyse des aziridines isomères 34 et 35, qui diffèrent par la configuration relative des carbones du cycle aziridine, conduit aux observations suivantes : d'une part, la cyclisation par un groupe cétonique est beaucoup plus rapide que la cyclisation par un groupe ester. Ainsi, 34 et 35 donnent un seul et même oxazole 43 qui résulte de la cyclisation par l'oxygène du carbonyle cétonique. D'autre part, l'isomère 35 pour lequel les groupes $pClC_6H_4$ et COMe sont trans par rapport au cycle aziridine se transpose plus vite que 34 en 43 comme en témoignent les valeurs expérimentales des constantes de vitesse déterminées à partir de cinétiques conduites dans $CDCl_3$ à 55°C :

$$\text{Aziridine } \underline{34} : k \times 10^4 \text{ mn}^{-1} \approx 14$$

$$\text{Aziridine } \underline{35} : k \times 10^4 \text{ mn}^{-1} \approx 25$$

Cette étude n'a pas permis de mettre en évidence l'isomérisation



au cours de la transposition. L'ylure 44 ne s'isomérisse donc pas de façon appréciable.

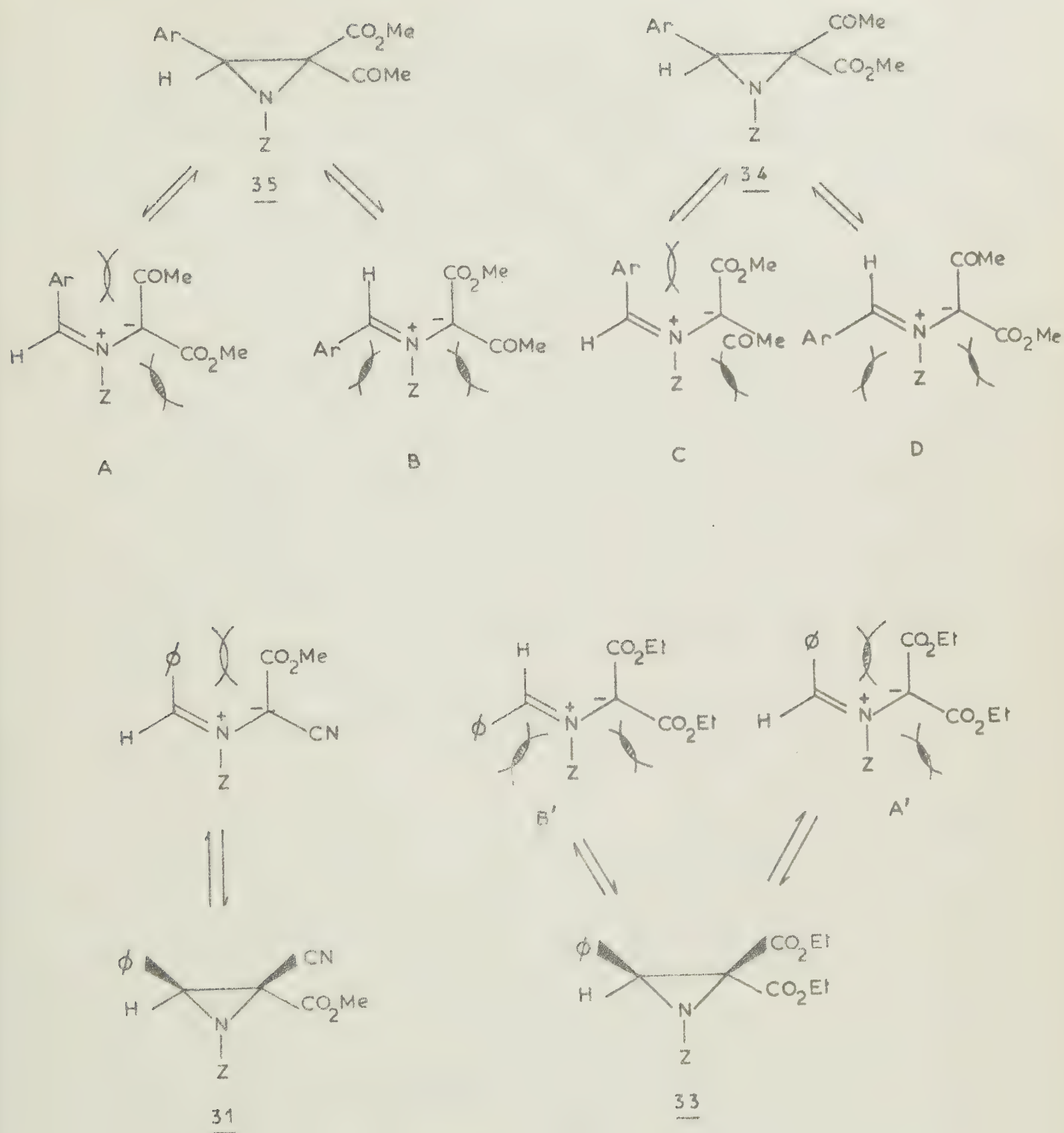


Schéma 1

La thermolyse, à la température ambiante, des aziridines 34 ou 35 donne, avec un faible rendement, la Δ^4 oxazoline 45, Ar = pClC₆H₄, R = Me, R' = CO₂Me. Cette dernière conduit, soit par chauffage, soit par irradiation, à l'oxazole 43. La structure de 45 est en accord avec l'analyse élémentaire et les données spectroscopiques. En dehors des bandes carbonyle du groupe phthalimidyde (1774 cm⁻¹ f et 1710 cm⁻¹ F), il existe une bande (1724 cm⁻¹) qui correspond mieux à celle d'un carbonyle d'ester conjugué (comme dans l'oxazole 41) qu'à celle d'un groupe CH₃CO conjugué (les groupes COCH₃ des oléfines pClC₆H₄ - CH = C (CO₂Me) COMe absorbent à 1670-1700 cm⁻¹ (37)). Ces remarques s'appliquent aussi à l'oxazole 43 et permettent d'exclure la structure 43a.

Ces résultats peuvent s'expliquer en admettant que l'ylure 44 qui est aussi un dipole-1,5 se reforme selon un processus disrotatoire.

1 - On peut considérer que les ylures B et D de conformation W (26) se forment plus rapidement que les ylures A et C (schéma 1) puis se transforment rapidement en oxazole 43 pour D et 43a pour B (schéma 2). L'oxazole 43a pourrait alors se réarranger selon un processus connu (réarrangement de Cornforth) (28,29,30,31) en oxazole 43 par l'intermédiaire d'un ylure de nitrile. Le réarrangement de Cornforth n'est probablement pas très rapide, d'après les mesures cinétiques déjà effectuées (31, 34). On devrait donc observer, si le processus précédent avait lieu, la formation transitoire d'un oxazole 43a lors de l'étude cinétique de la thermolyse de l'aziridine 35, ce qui n'est pas le cas.

Ce mécanisme n'est donc pas très probable.

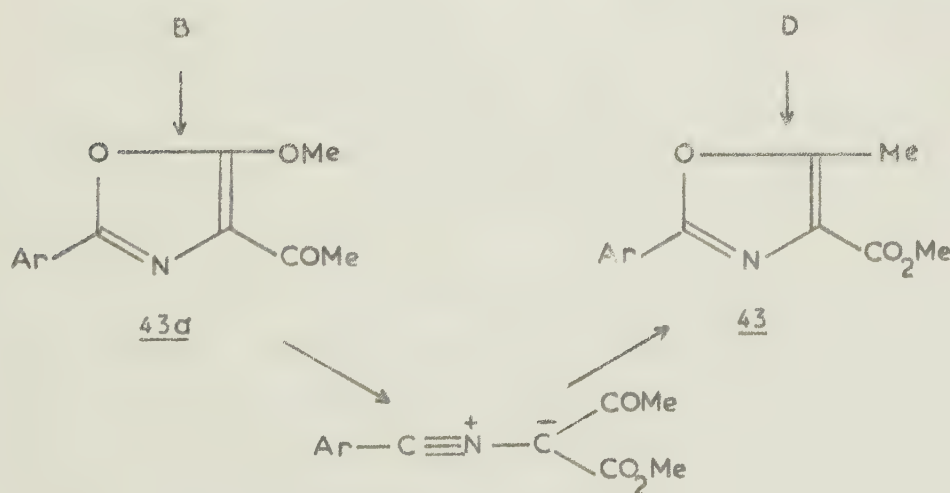
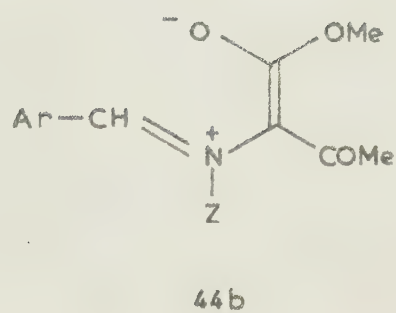
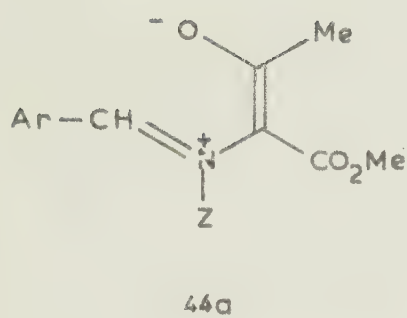


Schéma 2

2 - Une autre façon d'interpréter les résultats expérimentaux consiste à admettre que le poids de la structure limite dipole-1,5 44a est supérieur au poids de la structure limite 44b. Les ylures A et D se cycliseront donc beaucoup plus vite que B et C.



Deux facteurs peuvent alors justifier le fait que 35 se transforme plus vite que 34 en oxazole. Il est difficile de préciser s'ils interviennent simultanément.

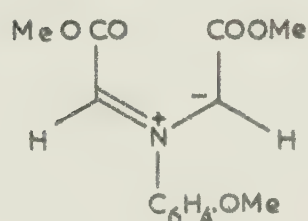
a - (A) se forme plus vite que (D). Il en résulte que les interactions de type 1,2 entre Z, groupe volumineux et les groupes Ar et CO₂Me, qui apparaissent lorsque l'aziridine 34 s'ouvre en ylore (D) sont plus sévères que les interactions 1,2 (Z/CO₂Me) et 1,3 (Ar/COMe) qui apparaissent lorsque l'ylore A prend naissance.

b - (A) se cyclise plus rapidement que (D) ce qui serait lié au fait que les interactions Ar/COMe dans (A) sont atténuées par la fermeture disrotatoire du dipole-1,5.

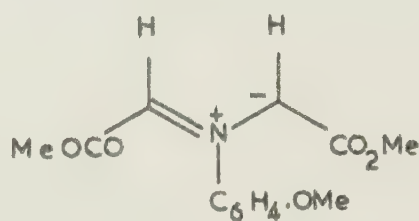
Nous avons montré, en étudiant l'influence du solvant, que la formation de l'ylore est une étape importante dans la formation des oxazoles. Nous voyons ici que l'étape correspondant à la cyclisation de l'ylore n'est pas négligeable.

Bien que l'effet électronique du groupe CN soit plus important que celui d'un groupe ester pour favoriser la formation d'un ylore, (nous verrons que les aziridines 52 sont très instables), les interactions entre Z et les substituants voisins dans l'ylore contribuent à expliquer le fait que 31 se cyclise plus rapidement que 33 en oxazole. D'autre part, l'ylore (B') qui dérive de 33 devrait se former rapidement si les interactions Ø/Z et Z/CO₂Et étaient négligeables, ce qui n'est pas le cas (33 est stable à froid) (schéma 1).

Ces hypothèses ne sont pas en contradiction avec les observations faites sur la (méthoxy-4 phényl)-1 dicarboxylate de diméthyle-2,3 aziridine trans qui donne un ylure ayant deux conformations U et W (26). En effet, la réaction entre cette aziridine et le norbornène montre essentiellement que l'ylure W réagit beaucoup plus rapidement que l'ylure U, pour des raisons d'interactions stériques lors de l'approche des réactifs. Cela n'implique pas que l'ylure W se forme plus rapidement que l'ylure U.



U



W

Le fait que l'aziridine 50 trans se réarrange thermiquement plus rapidement en pyrrole que l'isomère cis a été attribué à la difficulté plus grande pour ce dernier que pour l'isomère trans à donner un ylure d'azométhine, les interactions stériques avec le groupe t-Bu étant importantes (27) (Schéma 3).

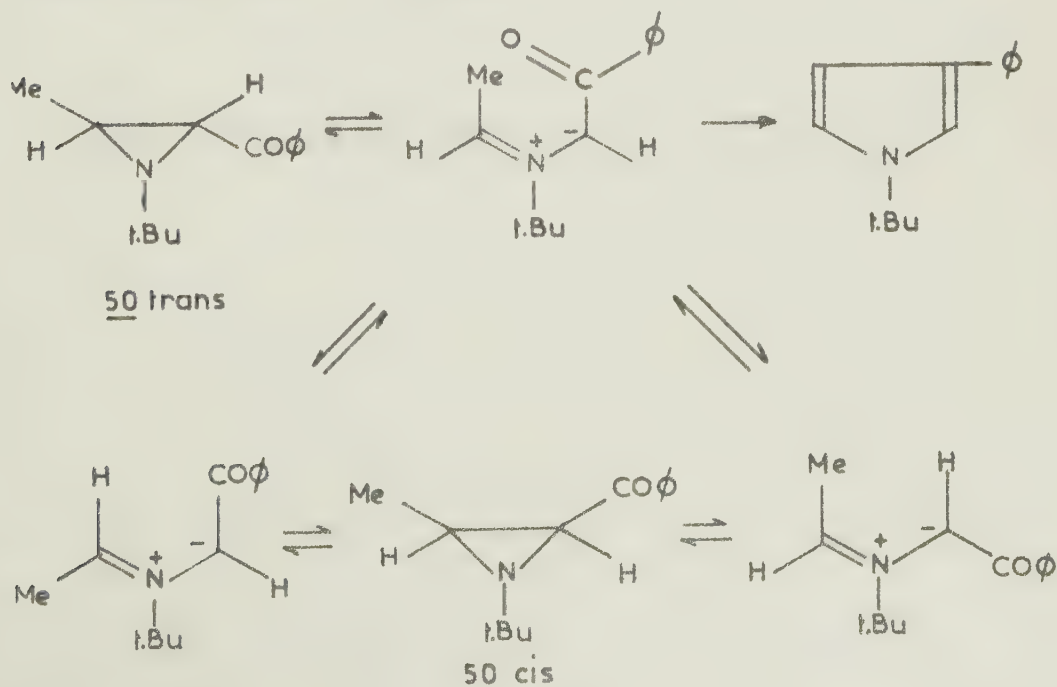
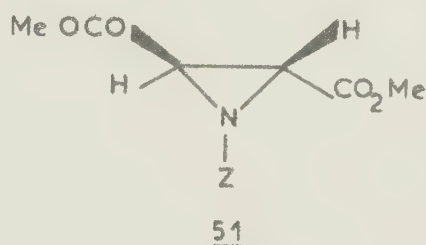


Schéma 3

Le rôle du substituant Z n'est pas négligeable. Un groupe Z = phthalimidyle ou succinimidyle favorise moins bien la formation d'un ylure que le groupe Z = C₆H₅. Ainsi, l'aziridine 39, Z = C₆H₅ donne un ylure d'azométhine qui a, par exemple été piégé par un phosphorane (7) alors que 39, Z = phthalimidyle ne donne ni oxazole ni réaction de cycloaddition dans des conditions de température comparables. L'aziridine 51, Z = pMeOC₆H₄ donne une réaction de cycloaddition à 100° (26), ce qui n'est pas possible avec 51, Z = phthalimidyle. Cette dernière ne donne pas d'oxazole dans le toluène à l'ébullition.



La nécessité d'avoir un substituant Z suffisamment électrodonneur pour provoquer une rupture de la liaison C-C a été remarqué à propos de la photolyse de 60, Z = CN, CO₂Et et CONMe₂ (14). En effet, si Z = CN, seule la rupture de la liaison C-N est observée.

Enfin, on remarquera que la diphenyl-2,3 aziridine cis substituée sur l'atome d'azote par un atome de lithium, s'ouvre dès 40-60°C (33) (la densité électronique sur l'atome d'azote est importante).

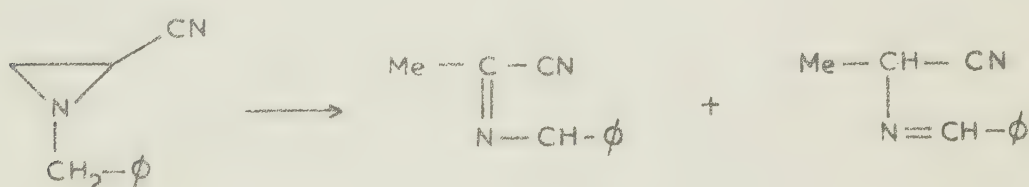


Les oxazoles se forment plus vite à partir des N-phthalimido aziridines qu'à partir des N-succinimido-aziridines, mais il est difficile pour le moment, de connaître la raison de cette différence. D'ailleurs le rôle de Z intervient non seulement pour la formation de l'ylure, mais aussi au niveau de l'étape irréversible qui est l'élimination de l'imide Z-H (rétro-ène réaction).

Pour conclure, nous voyons que de nombreux facteurs interviennent dans ces réactions. Nos résultats s'interprètent bien en considérant que l'ouverture des aziridines en ylures d'azométhine est l'étape importante dans ces transpositions qui constituent une excellente voie d'accès aux oxazoles substitués.

II - CYANO N-IMIDO AZIRIDINES

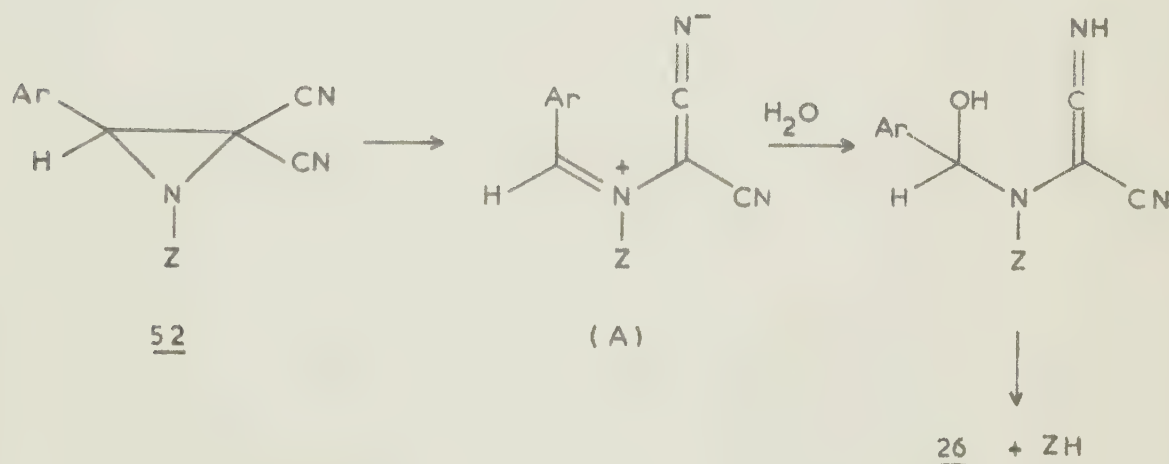
Les transpositions des cyano aziridines n'ont pas été souvent étudiées. Nous citerons la transposition de la cyano-2 benzyl-1 aziridine en imine, par suite d'une rupture de la liaison C-N (32).



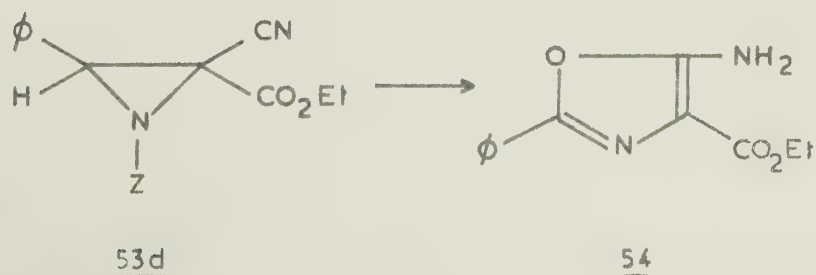
Nous examinerons successivement dans ce chapitre la thermolyse des N-imido gem dicyano aziridines, puis celle des diaryl-2,3 cyano-2 imido 1-aziridines. Nous verrons aussi le cas de la phtalimido-1 tétracyano 2,2,3,3 aziridine.

A - DICYANO-2,2 AZIRIDINES

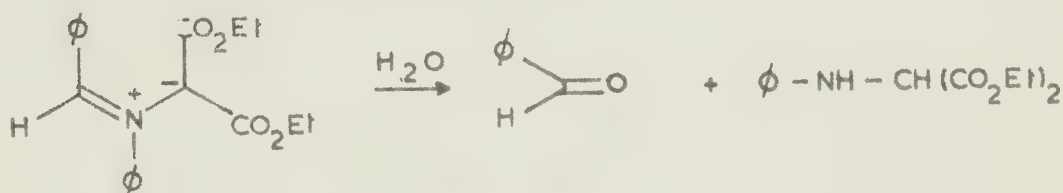
Les aziridines 52 ne sont pas, en général, isolées. Comme nous l'avons signalé dans la première partie, elles se transforment en oxazoles 26. On pourrait penser que ces aziridines s'hydrolysent rapidement en aziridines 32, qui se transforment ensuite en oxazoles 26. Mais cette interprétation doit être écartée, car les aziridines 32 sont stables à froid. Il est probable que, en accord avec les hypothèses précédentes, l'absence de contraintes stériques favorise la formation de l'ylure A à partir de 52. Cet ylure fixe H_2O puis se cyclise en oxazole dès la température ambiante.



L'aziridine 53d se comporte comme les aziridines 52, puisque en présence de soude, à froid, elle se transpose en oxazole 54.



Le comportement de ces ylures vis à vis de l'eau diffère notablement de celui de l'ylure qui dérive de l'aziridine 33, $Z = \emptyset$ qui est hydrolysé en benzaldéhyde (13).



Mais il faut remarquer que, dans ce dernier cas, la cyclisation de l'ylure en oxazoline ne peut se faire que par un groupe ester, ce qui n'est pas très favorable, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

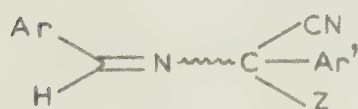
B - TRANSPOSITION DES DIARYL-2,3 CYANO-2 IMIDO-1 AZIRIDINES

Nous consacrerons ce chapitre à l'étude de la transposition des imidoaziridines de formule générale 55.



55

En solution, même dès la température ambiante, ces composés se transposent quantitativement, selon une réaction nouvelle, en imines 56 et 57 [15]. Les structures de ces imines sont établies par spectroscopie IR et RMN, l'analyse élémentaire et les spectres de masse.



56



57

Le signal du proton vinylique des imines 56 apparaît en RMN vers 8,8 ppm. Leurs spectres de masse (schémas 4 et 5) présentent, outre le pic moléculaire, les pics des fragments qui résultent de la rupture de la liaison N-C. (L'étude de la filiation des ions métastables n'a pas été faite pour ces composés).

Les imines 57 présentant, en IR, une bande nitrile de faible intensité, vers 2215 cm^{-1} , et dans leurs spectres de masse, un fragment 58 qui résulte de la rupture de la liaison C-N (schéma 6).

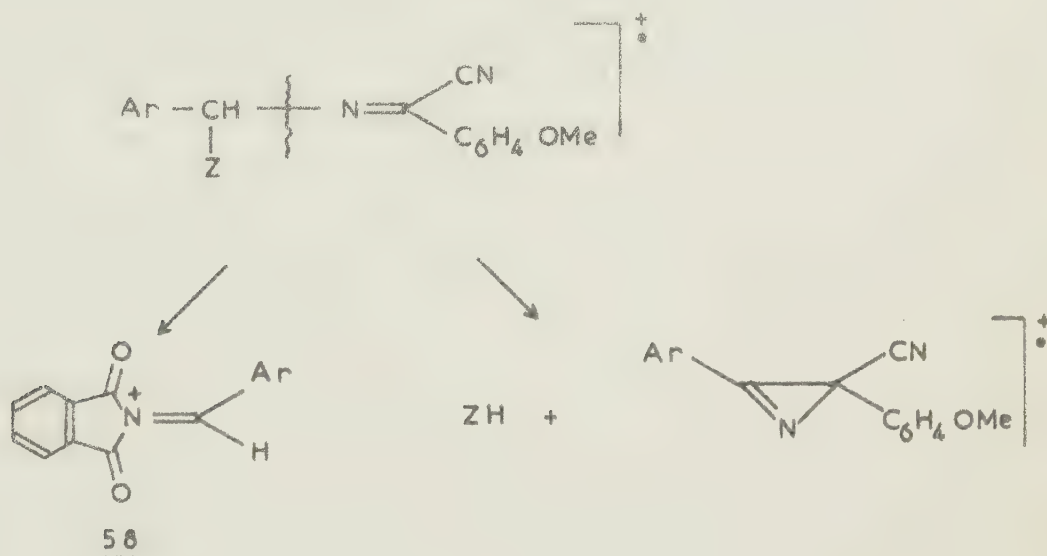


Schéma 6

L'hydrolyse, en milieu chlorhydrique, de l'imine 56, $\text{Ar} = \text{pClC}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$ permet d'isoler (Schéma 7), le parachlorobenzaldéhyde, l'acide benzoïque, le phthalimide et NH_4Cl . La réaction s'accompagne d'un dégagement d'acide cyanhydrique. De même, l'hydrolyse de 57, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar}' = \text{pMeOC}_6\text{H}_4$, donne le benzaldéhyde, l'acide p-méthoxybenzoïque, le phthalimide, NH_4Cl et HCN .

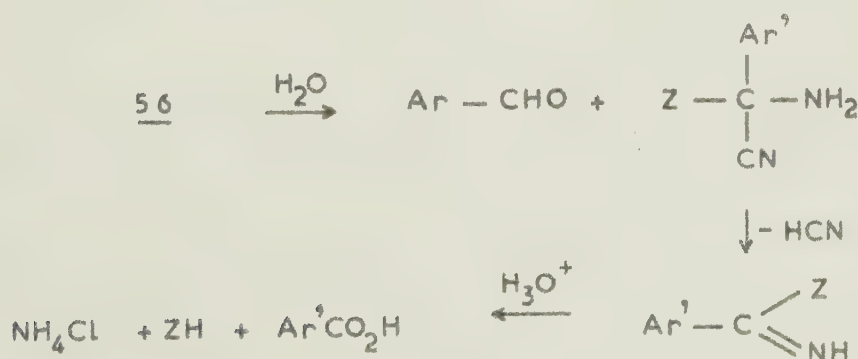
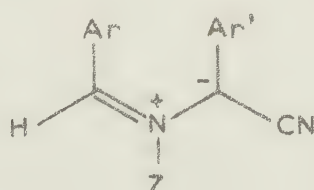


Schéma 7

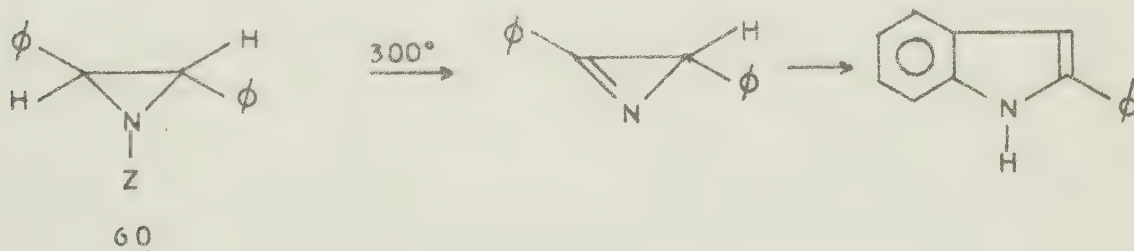
Mécanisme de la transposition

Il est probable que les aziridines 55, comme les aziridines étudiées dans le chapitre précédent, s'ouvrent en donnant un ylure d'azométhine 59, puisque la structure des produits obtenus montre que



59

la transposition s'effectue avec une rupture de la liaison C-C du cycle aziridine. L'hypothèse précédente est en accord avec le fait que l'aziridine 60 qui ne comporte pas de groupe nitrile susceptible d'affaiblir la liaison carbone-carbone est stable dans le benzène à l'ébullition pendant 6 h, alors que les aziridines 55 sont dans les mêmes conditions entièrement transposées en 15 mn. Toutefois, à plus haute température, l'aziridine 60 perd ZH pour donner une diphénylazirine (16) qui se transpose en phényl indole (17).



On connaît, par ailleurs, quelques rares exemples de conversion d'arylaziridines, non substituées sur l'azote, en imines par rupture de

la liaison C-C, mais cette transformation n'est réalisée qu'à plus de 200° (18,19,20b).



Une confirmation de la formation d'un ylure 59 intermédiaire est apportée lorsque la transposition est réalisée dans un mélange CHCl_3 (2/3) -méthanol (1/3). En effet, l'aziridine 55 conduit à la température ambiante, aux imines 56 et 57 correspondantes (80 %), au phthalimide et à l'imine 61 (20 %) (Schéma 8). L'imine isomère 62 n'est pas mise en évidence.

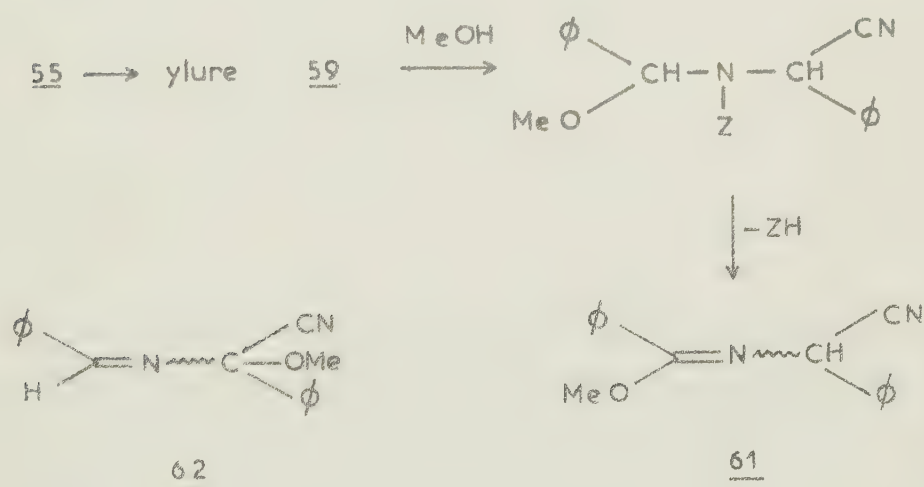


Schéma 8

La structure de 61 est confirmée par son spectre de masse (Schéma 9).

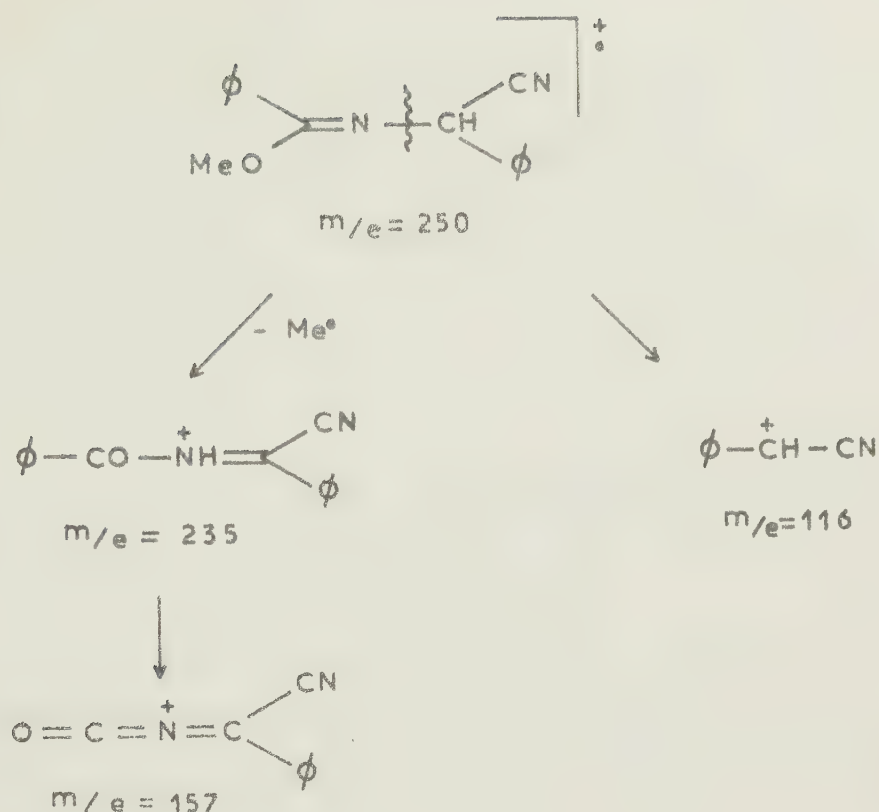


Schéma 9

La nature du solvant influe sur la vitesse de la thermolyse des aziridines 55. Cependant, contrairement au phénomène observé lors de la transposition des aziridines en oxazoles, la transposition en imines 56 et 57 est ralentie lorsque la polarité du solvant augmente : ainsi elle est 2 fois plus rapide dans le benzène que dans l'acétonitrile à la même température.

En présence de l'anion diphenylsuccinimide, l'aziridine 55 conduit uniquement au mélange des imines 56 et 57. L'imine 56c n'apparaît pas dans le spectre de RMN du mélange réactionnel, ce qui montre que l'anion diphenylsuccinimide n'a pas participé à la transposition, comme on aurait pu le supposer si le sel de nitrénium 63 était un intermédiaire.

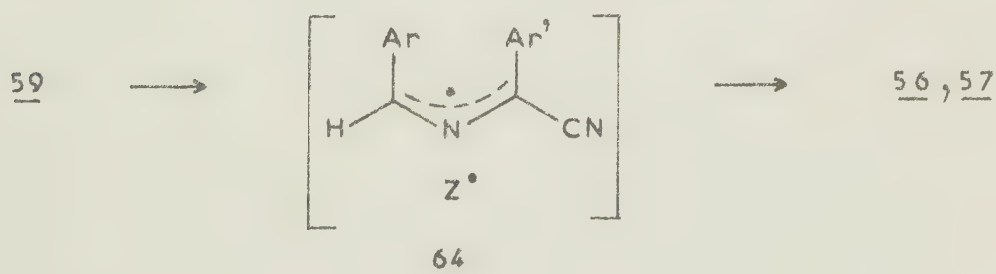


63

Bien qu'un processus ionique ne puisse être définitivement écarté, cette transposition qui est du type de Stevens (migration -1,2 de Z) pourrait bien s'expliquer par un mécanisme radicalaire.

En effet, l'énergie de la liaison N-N est relativement faible (la valeur moyenne est de 161 KJ, pour 292 KJ pour la liaison N-C et 391 KJ pour la liaison N-H). D'autre part, la présence des radicaux Ar et Ar' peuvent stabiliser un radical (21).

La rupture de l'ylure d'azométhine 59 en une paire de radicaux 64 serait donc un schéma vraisemblable.



Par suite, deux étapes sont importantes dans cette transposition :

1 - La formation de l'ylure. En effet, la présence du groupe CN est favorable à la transposition et l'influence de Z est identique à celle observée dans le précédent chapitre : la transposition est plus rapide si Z = phthalimidyle que si Z = succinimidyle.

2 - La formation de la paire de radicaux ce qui expliquerait l'effet des solvants (la formation de 64 étant favorisée par un solvant non polaire).

Cette paire de radicaux 64 donne exclusivement une réaction de couplage à l'intérieur d'une cage de solvant (22,23). En effet, lorsque la transposition est réalisée à partir du mélange des aziridines 55d Ar = pCl-C₆H₄, Ar' = Ø et 55c Ar = Ar' = Ø ou à partir du mélange 55, Ar = Ar' = Ø et 55c, Ar = pClC₆H₄, Ar' = Ø, on n'observe pas la formation de produits de croisement bien que les vitesses de transposition des aziridines soient de même ordre de grandeur.

L'absence de polarisation nucléaire induite chimiquement, l'absence de produit de duplication des radicaux et le fait que les rendements en imines ne soient pas altérés par la présence d'oxygène ou de CBr₄ sont en accord avec une réaction entre radicaux à l'intérieur d'une cage de solvant, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir un processus concerté pour cette transposition (24).

Si le processus radicalaire est correct, les proportions d'imines 56 et 57 qui dépendent de Ar et Ar', traduisent les densités de spin sur les deux atomes de carbone qui fixent le radical Z[•] (tableau III).

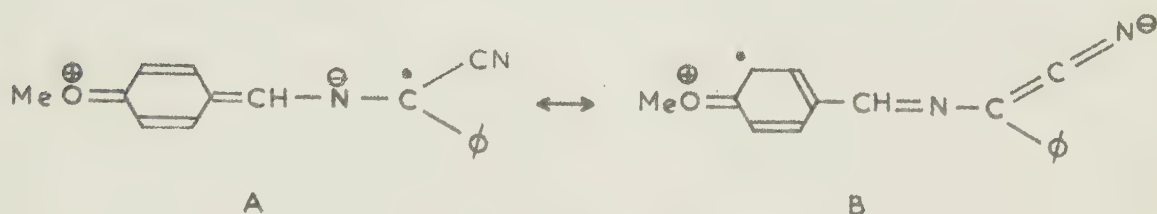
TABLEAU III



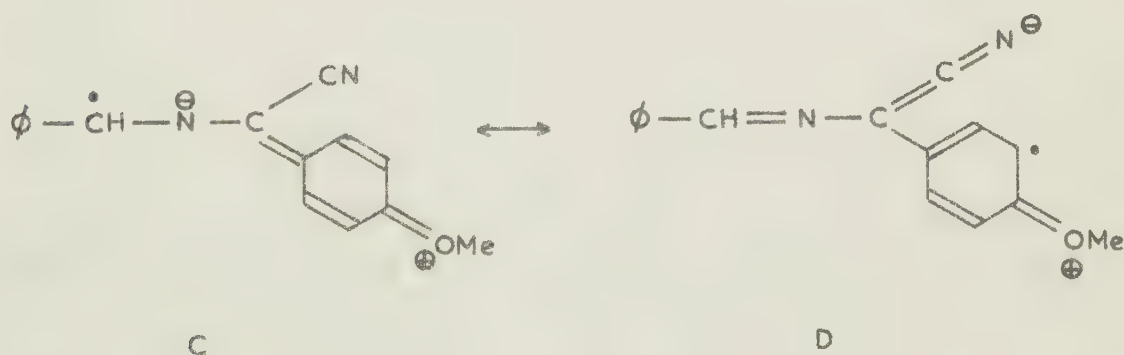
Ar	Ar'	% recombinaison	
		carbone α	carbone α'
-	-		
pMeOC ₆ H ₄	Ø	≈ 0	≈ 100
pClC ₆ H ₄	Ø	15	85
Ø	Ø	48	52
pClC ₆ H ₄	pMeOC ₆ H ₄	58	42
Ø	pMeOC ₆ H ₄	67	33

La présence de certains substituants sur un cycle aromatique peut modifier la répartition des densités de spin, comme cela a été montré avec certains hétérocycles [merostabilisation] (25).

Ainsi, lorsque $\text{Ar} = \text{pMeOC}_6\text{H}_4$ et $\text{Ar}' = \emptyset$, l'importance des structures limites A et B diminue la densité de spin sur le carbone α et oriente le couplage des radicaux sur le carbone α' .



De même, si $\text{Ar}' = \text{pMeOC}_6\text{H}_4$ et $\text{Ar} = \emptyset$, la densité de spin sur le carbone α' sera affaiblie (structures C et D) et le couplage des radicaux orienté sur le carbone α . C'est bien ce qui est observé.



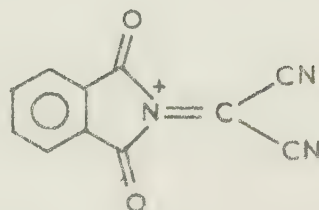
Lorsque le phthalimidonitrène est formé en présence de tetracyanoéthylène, on n'isole pas l'aziridine 65, mais un composé qui correspond à l'imine 66. La structure de 66 est en accord avec le spectre IR (bandes nitriles conjuguées) et le spectre de masse :



$$m/e = 288$$

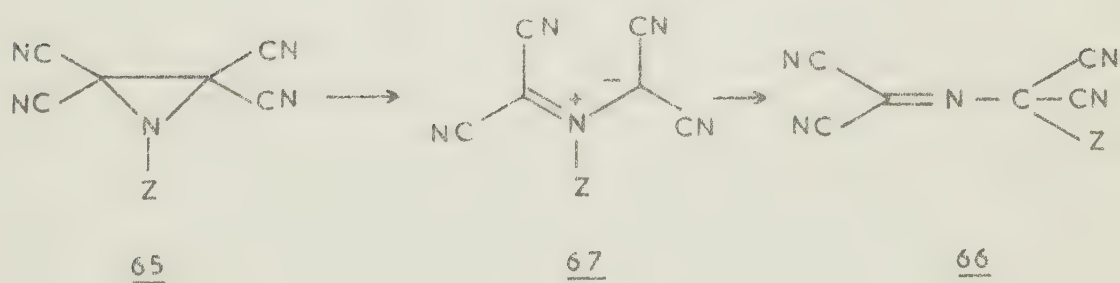


$$m/e = 116$$



$$m/e = 210$$

Un processus vraisemblable consisterait en la formation transitoire de l'aziridine 65 suivie de son ouverture rapide en ylure 67 qui subit la transposition du type Stevens :



PARTIE EXPERIMENTALE

A - PREPARATION DES OXAZOLES

Une solution contenant 10^{-2} mole d'aziridine dans 70 cm^3 de benzène sec ou de toluène sec est portée à reflux, pendant un temps qui dépend de la nature de l'aziridine. Ces temps sont reportés dans le tableau IV.

Après refroidissement du mélange réactionnel, le phthalimide qui cristallise partiellement est essoré (cas des aziridines 31 - 35 et 38). La solution est ensuite lavée par 15 cm^3 de soude N, puis par l'eau et enfin séchée. Après évaporation du solvant, l'huile résiduelle cristallise. La phase aqueuse, neutralisée, abandonne l'imide.

Les aziridines 32 étant peu solubles, le mélange réactionnel reste parfois en milieu hétérogène.

TABLEAU IV
Solvant, benzène

Ar	Aziridines						
	<u>31</u>	<u>31c</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>38</u>
pMeOC ₆ H ₄	rapide(a)	25 mn	-	15 h			
mMeOC ₆ H ₄	rapide(a)	-	1 h	17 h			
C ₆ H ₅	2 h	8 h	8 h	17 h			24 h(b)
pClC ₆ H ₄	2 h	8 h	10 h	17 h	3 h	3 h	
pNO ₂ C ₆ H ₄	21 h	24 h	14 h	22 h			

(a) : aziridine non isolée lors de l'addition du nitrène sur l'oléfine. On obtient l'oxazole à la température ambiante.

(b) : solvant : toluène.

Les caractéristiques physiques et les analyses élémentaires sont données dans les tableaux V - X.

TABLEAU V
Oxazoles 25

Ar	F°C	C %		H %		N %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
mMeOC ₆ H ₄	128 (Ether+MeOH)	62,61	62,40	4,35	4,40	12,17	12,20
C ₆ H ₅	106 (éthanol)	66,00	65,76	4,00	4,18	14,00	13,88
pClC ₆ H ₄	123 (éthanol)	56,29	55,88	2,99	3,09	11,94	12,13
pNO ₂ C ₆ H ₄	185 (benzène)	53,87	54,01	2,85	2,98	17,14	16,74

TABLEAU VI
Oxazoles 25

Ar	νC≡N	νcycle	δOMe
pMeOC ₆ H ₄	2227	1628	3,90 (s), 4,26 (s)
mMeOC ₆ H ₄	2230	1620	3,84 (s), 4,27 (s)
C ₆ H ₅	2225	1614	4,26 (s)
pClC ₆ H ₄	2220	1623	4,20 (s)
pNO ₂ C ₆ H ₄	2226	1626	4,35 (s)

TABLEAU VII
Oxazoles 26

Ar	F° (solvant)	C %		H %		N %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
mMeOC ₆ H ₄	218 (MeOH)	61,39	61,40	4,19	4,23	19,58	19,55
C ₆ H ₅	245 (MeOH)	64,86	64,84	3,78	3,88	22,70	22,96
pClC ₆ H ₄	260 (CH ₂ Cl ₂)	54,67	54,40	2,73	2,80	19,13	19,20
pNO ₂ C ₆ H ₄	287-289 (acétone)	52,17	52,16	2,61	2,71	24,35	24,46

TABLEAU VIII

Oxazoles 26

Ar	$\nu_{\text{NH}}(\text{m})$	$\nu_{\text{CN}}(\text{F})$	$\nu_{\text{cycle}}(\text{F})$	$\nu_{\text{NO}_2}(\text{m})$	δ_{OCH_3}
mMeOC ₆ H ₄	3340, 3160	2210	1644	-	3,85*
C ₆ H ₅	3340, 3165	2210	1646	-	-
pClC ₆ H ₄	3310, 3145	2218	1651	-	-
pNO ₂ C ₆ H ₄	3295, 3120	2220	1664	1510	-

* Solvant : acétone D₆

TABLEAU IX

Oxazoles 41

Ar	F°C (solvant)	C %		H %		N %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
pMeOC ₆ H ₄	79 (éther)	61,85	61,89	5,84	5,78	4,81	4,69
mMeOC ₆ H ₄	49 (éther+éther de pétrole)	61,85	61,86	5,84	5,66	4,81	4,98
C ₆ H ₅	73 (éther+éther de pétrole)	64,37	64,18	5,75	5,66	5,36	5,45
pClC ₆ H ₄	92 (éther+éther de pétrole)	56,85	56,69	4,74	4,82	4,74	4,57
pNO ₂ C ₆ H ₄	148 (benzène)	54,90	55,02	4,57	4,54	9,15	9,04

TABLEAU X

Oxazoles 41

Ar	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{cycle}	$\delta_{\text{CH}_3}^*(6\text{H})$	$\delta_{\text{OMe}}(3\text{H})$	$\delta_{\text{CH}_2}^*(4\text{H})$
pMeOC ₆ H ₄	1726	1624	1,39(t) 1,50(t)	3,83(s)	4,37(q) 4,54(q)
mMeOC ₆ H ₄	1712	1618	1,39(t) 1,51(t)	3,84(s)	4,36(q) 4,56(q)
C ₆ H ₅	1704	1608	1,38(t) 1,51(t)	-	4,38(q) 4,57(q)
pClC ₆ H ₄	1712	1616	1,38(t) 1,52(t)	-	4,37(q) 4,56(q)
pNO ₂ C ₆ H ₄	1712	1610	1,40(t) 1,56(t)	-	4,38(q) 4,62(q)

* J_{HH} = 7 Hz.

Δ_4 oxazoline 45, Ar = pClC₆H₄, R = Me, R' = CO₂Me

Rdt = 15 % ; F = 141°C (benzène + éther de pétrole)

Analyse :	Calc. %	C	60,22	H	3,76	N	7,02
	Tr.		59,59		3,90		6,98

RMN : δ = 2,40s (3H) ; δ = 4,10s (3H) ; δ = 7,08 s (1H).

Oxazole 43

F° = 102°C (éthanol)

Analyse	Calc. %	C	57,26	H	3,98	N	5,57
	Tr.		57,74		3,94		5,96

IR : 1718 (F) ; 1611 (F)

RMN : δ = 2,69 s (3H) ; δ = 3,95 s. (3H).

Imine 49, Ar = $\emptyset$

Une solution $3 \cdot 10^{-3}$ molaire d'aziridine 31, Ar = $\emptyset$, dans un mélange de 12 cm³ de méthanol et 24 cm³ de chloroforme est abandonné à la température ambiante pendant 3 jours. Après élimination du solvant l'huile est reprise par l'éther. On recueille ainsi quantitativement le phthalimide. L'éther évaporé abandonne l'imine 49 (huile).

IR : 2240 (f), 1744 (F), 1640 (m).

RMN : 3,79 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 4,88 (s, 1H).

B - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE LA TRANSPOSITION DES AZIRIDINES EN OXAZOLE.

1° - Technique expérimentale

Aziridines 31 et 31c

50 cm³ de benzène ou d'acétonitrile, mesurés avec précision, sont introduits dans un erlenmeyer de 100 cm³ et portés à la température T dans le bain-marie thermostaté. A l'instant initial, une masse d'aziridine calculée de telle sorte que C₀ = $5 \cdot 10^{-2}$ m l⁻¹, est ajoutée au solvant. Dans ces conditions, la dissolution est instantanée.

A divers intervalles de temps, un prélèvement de la solution est refroidi brutalement dans l'air liquide, jusqu'à la cristallisation du solvant qui se produit dans ces conditions en moins de 5 secondes. Les temps sont comptés au début de la trempe. Le solvant est ensuite évaporé rapidement à froid sous vide.

Le résidu est dissous dans CDCl_3 et le spectre de RMN enregistré immédiatement. Chaque pic est intégré 3 fois. Les expériences sont répétées.

Aziridine 34 et 35

Une solution 0,5 molaire d'aziridine 34 ou 35 dans CDCl_3 est répartie dans plusieurs tubes de RMN. A l'instant initial, les tubes sont immergés dans le bain-marie à température constante. La réaction est arrêtée par immersion du tube dans un bain réfrigérant. Le spectre de RMN est enregistré immédiatement.

Cette technique n'a pas été retenue pour l'étude cinétique de la transposition des aziridines 31 et 31c, compte tenu de leur faible solubilité et donc de l'impossibilité de réaliser, à froid, une solution dans C_6D_6 .

Nous avons vérifié que les aziridines étudiées n'évoluaient que très lentement à 21°C dans le benzène, l'acétonitrile et CDCl_3 : l'aziridine 31, $\text{Ar} = \emptyset$ est transposée à 50 % dans CDCl_3 à cette température, au bout de 24 h et 35, à 22 % au bout de 8 jours. On peut donc affirmer que pendant l'évaporation du solvant à froid (aziridines 31 et 31c) et l'enregistrement du spectre de RMN, le rapport oxazole/aziridine ne se modifie pas sensiblement.

2° - Détermination expérimentale de l'ordre de la réaction

De l'intégration des pics d'absorption en RMN de l'aziridine et de l'oxazole, on calcule aisément le pourcentage moyen $\bar{x}$ d'aziridine restante au temps t .

Les cinétiques des thermolyses sont du premier ordre en aziridine ; en effet, elles s'adaptent (figures 1-3) à des relations du type : $\log 100/\bar{x} = kt$ avec des coefficients de corrélation convenables ($r = 0,9998$ et $0,9995$ respectivement pour les aziridines 31 et 31c, $\text{Ar} = \emptyset$).

Les valeurs expérimentales des constantes de vitesse relatives à la transposition des aziridines 31, 31c, 34 et 35 dans les divers solvants utilisés ont été reportées dans la partie théorique.

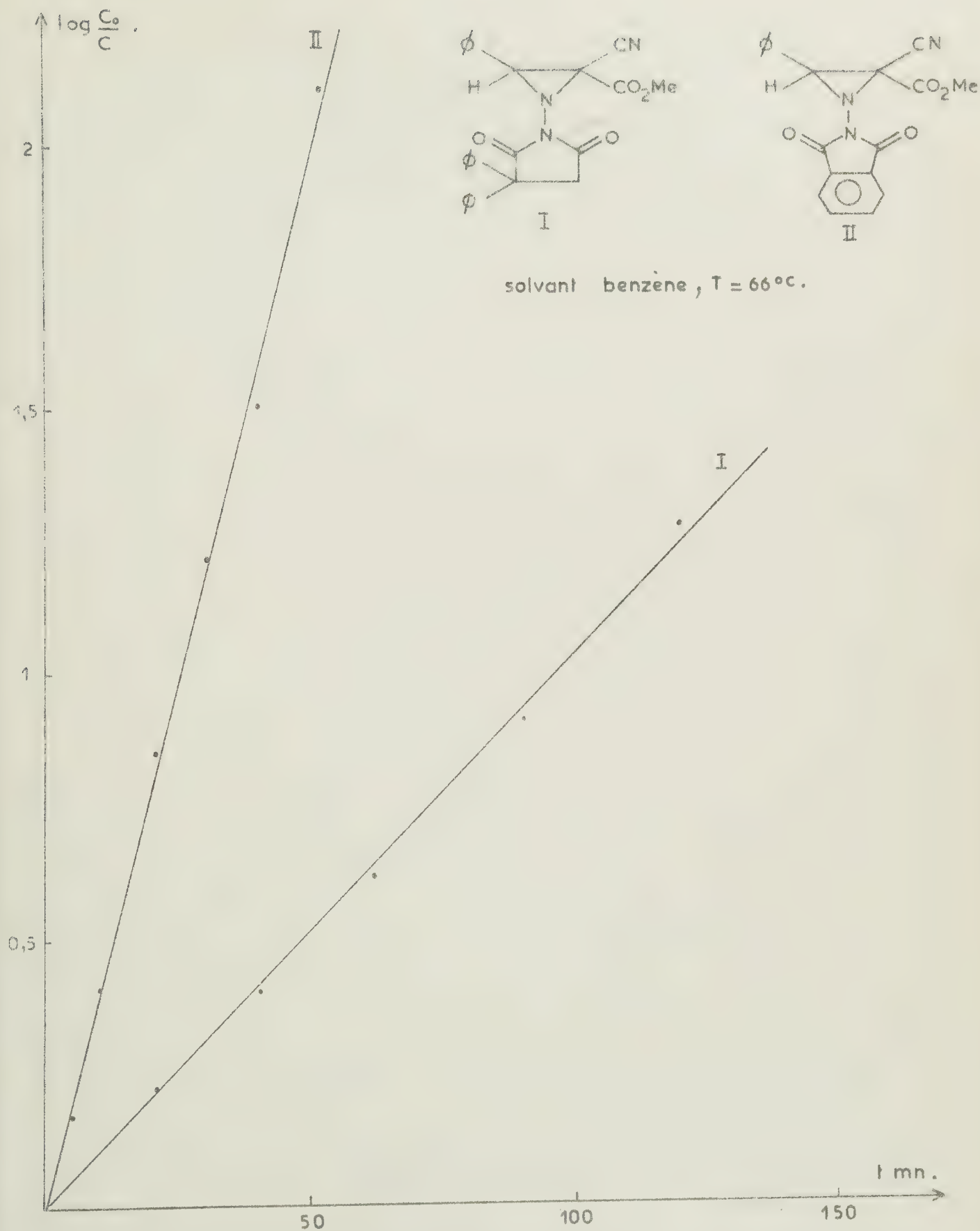


Fig. 1 - Cinétiques comparées de thermolyse des aziridines différemment substituées sur l'atome d'azote du cycle. Solvant, benzène ; $T = 66^\circ\text{C}$.

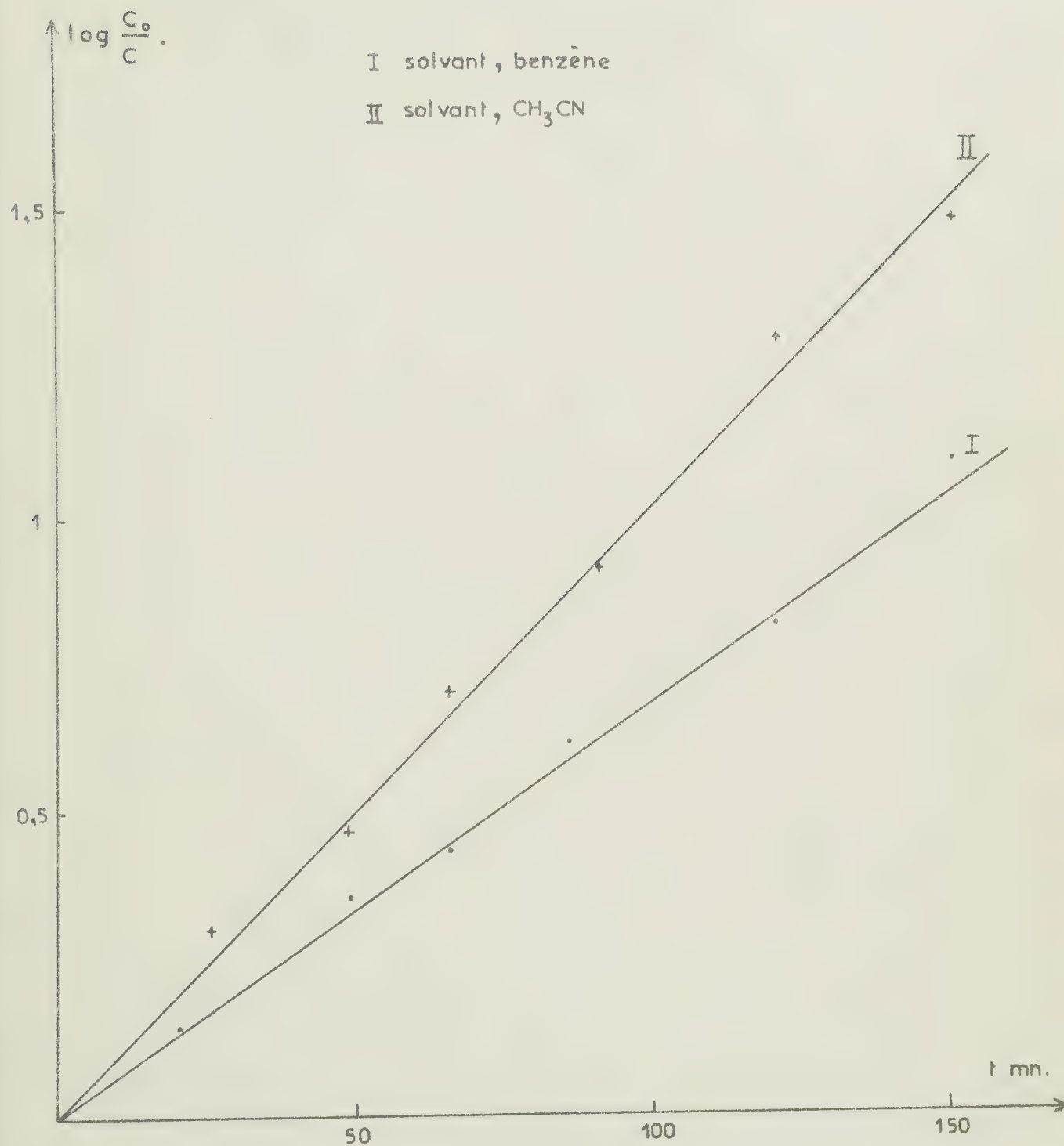


Fig. 2 - Influence de la nature du solvant sur la vitesse de transposition de l'aziridine 31c, Ar = pClC₆H₄ en oxazole 25.
T = 66°C.

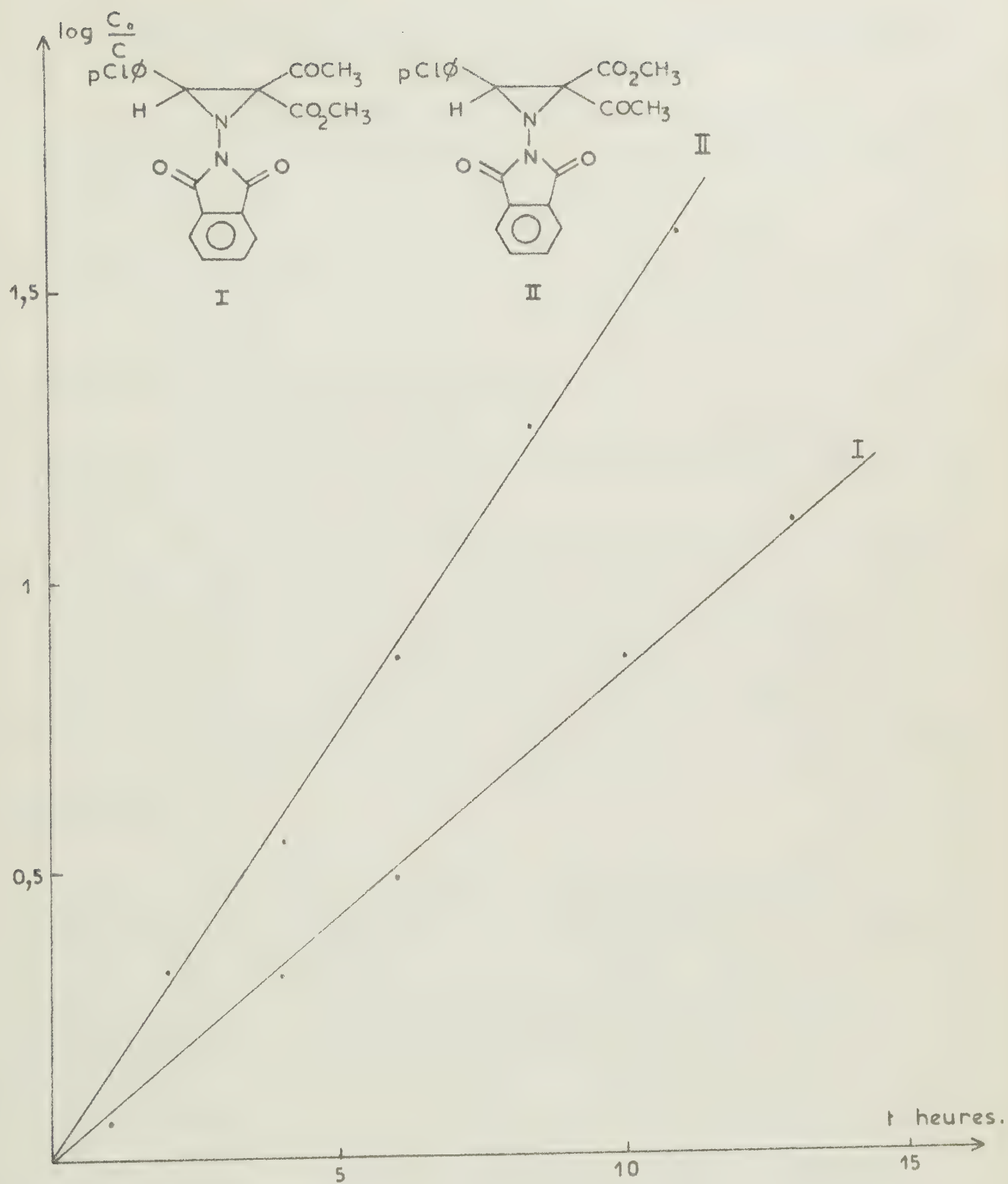


Fig. 3 - Cinétiques comparées de thermolyse des aziridines 34 et 35. Solvant CDCl_3 , $T = 55^\circ\text{C}$.

3° - Influence de la nature de R et de R' sur la vitesse de transposition :
justification de la séquence 31 >> 35 > 34 > 33

Ces thermolyses ont été suivies par RMN, dans CDCl_3 à 21°C, pour la série d'aziridines 31, 35, 34 et 33, $\text{Ar} = \text{pClC}_6\text{H}_4$. Les résultats obtenus sont les suivants :

Aziridine	<u>31</u>	<u>35</u>	<u>34</u>	<u>33</u>
% aziridine restante	50	78	92	< 100
Temps	24 h	8 j	7 j	8 j

Oxazoles 26 (obtenus à partir des aziridines 52).

Lors de la préparation des dicyano-2,2 aziridines 52, selon le mode opératoire décrit dans la première partie expérimentale, les aziridines ne sont pas isolées.

Après l'élimination du solvant à froid, le mélange brut est repris par CHCl_3 afin de séparer l'oléfine en excès qui s'y dissout. Le précipité insoluble, mélange de tétrazène et d'oxazole, est agité dans MeOH à l'ébullition. Le composé insoluble est du tétrazène pur. L'oxazole 26, soluble, reprécipite à froid. Les rendements en oxazoles obtenus par cette méthode sont reportés dans le tableau I, 1ère partie) ; les caractéristiques physiques de ces composés sont donnés dans les tableaux VII et VIII.

Oxazole 54

Après l'addition du nitrène sur l'éthylénique, la solution est lavée par l'eau puis agitée en phase hétérogène pendant 2 h, en présence de soude normale en excès.

La solution basique est ensuite neutralisée. ZH précipite. Après élimination du solvant, la phase organique abandonne une huile qui cristallise lentement, $F = 190^\circ\text{C}$ (benzène).

Analyse

Calc. %	C	62,07	H	5,17	N	12,07
Tr.		61,82		5,24		12,00

IR : 3435, 3185, 3120 (m) ; 1694 (F) 1624 (F)

RMN : 1,32 (t, 3H), 4,28 (q, 2H).

C - SYNTHÈSE ET TRANSPOSITION DES DIARYL-2,3 CYANO-2 IMIDO-1 AZIRIDINES

Aziridines 55

La synthèse des α, β -diaryl-acrylonitriles a été conduite comme l'indique la littérature (36), et celle des aziridines 55 selon le mode opératoire décrit dans la 1ère partie. L'instabilité de ces dernières en solution justifie les précautions suivantes :

- la durée d'addition du tétracétate de plomb doit être courte, (environ 5 minutes pour $12 \cdot 10^{-3}$ mole).

- les différentes opérations de lavage et de séchage de la solution sont effectuées rapidement.

- l'élimination du solvant est faite de préférence à une température inférieure à la température ambiante.

Néanmoins, même en opérant dans ces conditions, on ne peut éviter une thermolyse partielle des aziridines.

Le mélange brut est repris par l'éther. L'éthylénique et les imines 56 et 57 s'y dissolvent. Le précipité insoluble est un mélange d'aziridine et de tétrazène, ce composé se trouvant en faible proportion. L'aziridine n'est pas recristallisée.

Les résultats des analyses, les rendements, les points de fusion et les propriétés spectroscopiques sont donnés dans les tableaux XI et XII.

TABLEAU XI

Analyses des aziridines 55

Ar	Ar'	C %		H %		N %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
pClC_6H_4	C_6H_5	69,08	69,84	3,50	3,50	10,26	10,30
C_6H_5	C_6H_5	75,62	75,20	4,11	3,90	11,51	11,25
C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OMep}$	72,91	72,50	4,30	4,17	10,63	10,59

TABLEAU XII

Rendements, $F^{\circ}C$ et propriétés spectroscopiques des aziridines 55

Ar	Ar'	Rdt %	$F^{\circ}C$ (d)	$\nu_{C\equiv N}$ (f)	$\nu_{C=O}$ (f)	δ_{OMe}	δ_{CH}
$PMeOC_6H_4$	C_6H_5	33 (a)	-	-	-	-	-
$PClC_6H_4$	C_6H_5	60 (b)	143	2240	1772	1708	5,62 (s)
C_6H_5	C_6H_5	61 (b)	149	2242	1771	1717	5,70 (s)
$PClC_6H_4$	$PMeOC_6H_4$	≈ 100 (c)	135	2235	1766	1710	3,72 (s)
C_6H_5	$PMeOC_6H_4$	≈ 100 (c)	149	2248	1772	1710	3,71 (s)

a - Rendement de l'addition du nitrène sur l'oléfine. L'aziridine, non isolée, se transpose quantitativement en imine 56 lors de l'addition du nitrène 1 sur $PMeOC_6H_4 - CH = C(CN)H$.

b - Rendements en aziridines isolées.

c - Rendement de l'addition du nitrène sur l'oléfine.

d - Ces températures représentent des points de décomposition.

Aziridine 55c, Ar = Ar' = C₆H₅

Rdt = 48 %, F = 160°C

IR : 2240 (f) ; 1770 (f), 1700 (F)

RMN : 3,19 (s, 2H) ; 5,64 (s, 1H).

Aziridine 55c, Ar = pClC₆H₄, Ar' = C₆H₅

Rdt = 50 % ; F = 154°C

IR : 2245 (f) ; 1771 (f) ; 1703 (F)

RMN : 3,17 (s, 2H) ; 5,57 (s, 1H).

Aziridine 55d, Ar = pClC₆H₄, Ar' = C₆H₅

Rdt = 34 % ; F = 105°

IR : 2250 (f) ; 1780 (f) ; 1708 (F).

RMN : 2,22 (q, 2H, J = 18 Hz), 5,30 (s, 1H).

TRANSPOSITION

Imines 56 et 57

Une solution de 2 g d'aziridine dans 30 cm³ de chloroforme est abandonnée dans un erlenmeyer bouché, à la température ambiante pendant 24 h. Après élimination du solvant, la solution abandonne une huile. Lorsque l'aziridine possède un substituant MeO, le spectre de RMN de l'huile est enregistré et intégré, afin de calculer les rendements en imines 56 et 57. Dans tous les cas, les imines 56 et 57 sont séparées par recristallisation fractionnée dans l'éther, après filtration du tétrazène insoluble.

Les rendements en imines 56 et 57 (tableau III - 2ème partie théorique), représentent des moyennes calculées après plusieurs expériences.

Les propriétés spectroscopiques des imines 56 et 57, ainsi que leurs points de fusion, sont reportés dans les tableaux XIII et XIV.

TABLEAU XII
F°C et données spectroscopiques des imines 56

Ar	Ar'	F°C	ν _C = 0			δ _{OMe}	δ _{CH=N-}
pMeOC ₆ H ₄	Ø	156	1777	1727	1633	3,83 (s)	8,78 (s)
oClC ₆ H ₄	Ø	145	1782	1730	1642	-	8,84 (s)
Ø	Ø	167	1776	1720	1640	-	8,91 (s)
oClC ₆ H ₄	pMeOC ₆ H ₄	a	-	-	-	3,84 (s)	8,84 (s)
Ø	pMeOC ₆ H ₄	a	-	-	-	3,87 (s)	8,85 (s)

a - composé non isolé à l'état pur.

TABLEAU XIV

F°C et données spectroscopiques des imines 57

Ar	Ar'	F°C	ν_{C-N}	$\nu_{C=O}$	OMe
pClC ₆ H ₄	Ø	198	2218	1763 1708	-
Ø	Ø	140	2216	1768 1712	-
pClC ₆ H ₄	pMeOC ₆ H ₄	125	2218	1768 1716	3,67
Ø	pMeOC ₆ H ₄	135	2215	1764 1708	3,85

Analyse de l'imine 56, Ar = pMeOC₆H₄, Ar' = Ø

Calc. %	C	72,91	H	4,30	N	10,63
Tr.		72,84		4,50		10,33

Analyse de l'imine 57, Ar = pClC₆H₄, Ar' = Ø

Calc. %	C	69,08	H	3,50	N	10,26
Tr.		68,94		3,69		10,40

Imine 66

F = 195°C (chloroforme).

Calc. %	C	58,33	H	1,39	N	29,16
Tr.		58,18		1,51		29,18

IR : 2214 (e), 2210 (F), 2198 (f) ; 1804 (f), 1769 (e), 1759 (F), 1502 (m)

RMN : Signaux vers 8 ppm.

Hydrolyse des imines 56, Ar = pClC₆H₄, Ar' = Ø, et 57, Ar = Ø, Ar' = pMeOC₆H₄.

Un mélange hétérogène de 0,25 10⁻² mole d'imine dans 10 cm³ d'une solution hydro alcoolique à 50 %, normale en acide chlorhydrique, est porté à l'ébullition sous reflux. Le milieu devient homogène à chaud. L'ébullition est poursuivie pendant 30 mn.

La solution est ensuite refroidie jusqu'à la température ambiante : 75 % du phthalimide cristallise. Après essorage, l'alcool est distillé. La phase aqueuse est extraite par le chloroforme et la phase organique ainsi obtenue extraite par $\text{NaCO}_3\text{H N}$. La solution aqueuse, neutralisée, abandonne l'acide benzoïque (imine 56) ou l'acide p-méthoxybenzoïque (imine 57).

La phase organique est extraite par la soude N et le chloroforme éliminé. On obtient une huile dont les spectres IR et de RMN sont caractéristiques du p-chlorobenzaldéhyde (imine 56) ou du benzaldéhyde (imine 57). La soude, neutralisée, abandonne du phthalimide (25 %).

Le test d'identification du cation NH_4^+ , réalisé à partir de la solution aqueuse concentrée est positif.

a - Transposition de 55 en présence de MeOH

Piégeage de l'ylure 59 par le méthanol : préparation de l'imine 61.

2 g d'aziridine 55, $\text{Ar} = \text{Ar}' = \emptyset$, sont dissous dans un mélange de 48 cm^3 de chloroforme et 24 cm^3 de méthanol. La solution est abandonnée à température ambiante pendant 18 h, puis évaporée sous vide partiel, à froid. Le résidu solide est repris par 50 cm^3 d'éther. On isole ainsi un composé insoluble, résultant de l'addition du méthanol sur le tétrazène résiduel, qui souille l'aziridine 55 de départ (cette aziridine ne peut pas être purifiée).

La solution, après lavage par la soude diluée, abandonne les imines 56 et 57 (Rdt = 70 %). L'imine 61 cristallise en dernier lieu, (Rdt 30 %), cristaux blancs, $F = 78^\circ\text{C}$ (éther).

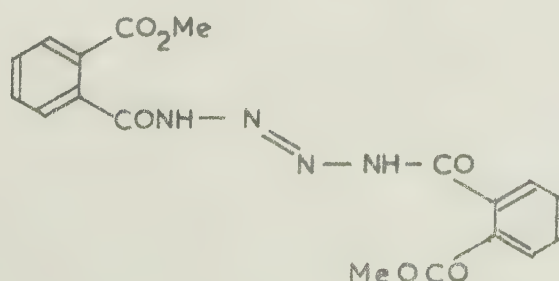
IR : 2230 (f), 1645 (m)

RMN : 3,92 (s, 3H), 5,31 (s, 1H).

Le phthalimide précipite de la soude, après neutralisation.

b - Addition du méthanol sur le tétrazène

Le tétrazène, dissout dans le mélange méthanol (1/3) + chloroforme (2/3) conduit quantitativement dans les conditions précédentes, à un composé auquel la structure suivante a été attribuée:



Cristaux blancs, F 210° (non recristallisé)

Analyse

Calc. %	C 56,25	H 4,16	N 14,58
Tr.	55,72	4,17	14,79

IR : 3180 (m), 1712 (F), 1656 (F)

RMN [acétone D₆] : 3,78 (s, 6H), signaux entre 7 et 8 ppm (8H).

c - Mise en évidence de la transposition intramoléculaire

Thermolyse de 55 en présence de l'anion succinimidyle.

A une solution $0,25 \cdot 10^{-2}$ M d'anion diphenyl succinimidyle, préparée par action de l'hydruure de sodium sur l'imide, dans le THF, on ajoute $0,25 \cdot 10^{-2}$ mole d'aziridine 55, Ar = pClC₆H₄, Ar' = Ø. On observe en RMN, après thermolyse à la température ambiante, la formation de la seule imine 56.

Thermolyse d'un mélange d'aziridines 55

Une solution équimoléculaire des aziridines 55c, Ar = Ar' = Ø, et 55d, Ar = pClC₆H₄, Ar' = Ø dans CDCl₃, est abandonnée à la température ambiante pendant 15 h. On observe, en RMN, les pics d'absorption caractéristiques des deux imines 56 correspondantes. L'absence de produits de croisement est vérifiée par addition d'échantillons de référence à la solution de RMN. Un résultat comparable est obtenu lors de la thermolyse d'un mélange des aziridines 55, Ar = Ar' = Ø et 55c, Ar = pClC₆H₄, Ar' = Ø.

Pour chacun des deux mélanges étudiés, les aziridines ont été choisies de telle sorte que les vitesses de transposition des deux composants soient du même ordre de grandeur à la température de l'expérience.

d - Influence du solvant sur la vitesse de la transposition de l'aziridine 55c, Ar = pClC₆H₄, Ar' = Ø, (T = 41°C).

Durée mn	Solvant	% en imine <u>56</u>
41	CDCl ₃	40
42	C ₆ D ₆	42
44	CH ₃ CN	27

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A. FOUCAUD et M. BAUDRU, C.R. Acad. Sci., 271C, 1613 (1970).
- 2 - R. HUISGEN, W. SCHEER et M. HUBER, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1753 (1967).
R. HUISGEN, H. MÄDER, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1777, 1779 (1971).
- 3 - J.W. LOWN, Rec. Chem. Prog., 32, 51 (1972).
- 4 - F. TEXIER et R. CARRIE, Bull. Soc. Chim. 2373, 2381 (1972).
- 5 - J.W. LOWN, T.W. MALONEY et G. DALLAS, Can. J. Chem., 48, 584 (1970).
- 6 - F. TEXIER, J. GUENZET et B. MERAH, Comptes Rendus, 277C, 1371 (1973).
- 7 - M. VAULTIER, R. DANION-BOUGOT, D. DANION, J. HAMELIN, R. CARRIE, Comptes Rendus, 277C, 1041, (1973).
- 8 - N.H. CROMWELL et M. HOEKSEMA, J. Amer. Chem. Soc., 71, 716 (1949).
- 9 - T.L. GILCHRIST, C.W. REES et E. STANTON, J. Chem. Soc., 3036 (1971).
- 10 - A. PADWA et W. EISENHARDT, Chem. Comm., 380 (1968).
- 11 - P.G. GASSMAN, D.K. DYGOS et J.E. TRENT, J. Amer. Chem. Soc., 92, 2084, (1970).
- 12 - P.G. GASSMAN, Accounts Chem. Research, 3, 26 (1970).
- 13 - F. TEXIER et R. CARRIE, Tetrahedron Letters, 823 (1969).
- 14 - A.G. ANASTASSIOU, R.B. HAMMER, J. Amer. Chem. Soc., 94, 303 (1972).
- 15 - H. PERSON, C. FAYAT et A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 1943 (1974).
- 16 - T.L. GILCHRIST, C.W. REES et E. STANTON, J. Chem. Soc. (C), 3036 (1971).
- 17 - J.H. BOWIE et B. NUSSEY, Chem. Comm., 1565 (1970).
- 18 - B.K. CAMPBELL et K.N. CAMPBELL, J. Org. Chem., 9, 178 (1944).
- 19 - S.V. ZOTOVA, G.V. LOZA et M. YU LUKINA, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., div. Chem. Sci. (English transl.) 415 (1967).
- 20 - O.C. DERMER et G.E. HAM, Ethylenimine and other aziridines, Acad. Press New York, 1969, a) 281 b) 277.
- 21 - G.A. RUSSELL, A.J. MOYE et K. NAGPAL, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4154 (1962).
- 22 - T. KOENIG et H. FISCHER, Free radicals, J.K. KOCHI, Ed. J. WILEY, New York, 1, 157 (1973).
- 23 - H.R. WARD, Free radicals, J.K. KOCHI, Ed., J. WILEY, New York, 1, 239 (1973).
- 24 - M.J.S. DEWAR et C.A. RAMSDEN, J. Chem. Soc., Perkin I, 1839 (1974).

- 25 - R.W. BALDOCK, P. HUDSON, A.R. KATRITZKY et F. SOTI, J. Chem. Soc., Perkin I, 1422 (1974).
- 26 - R. HUISGEN et M. MÄDER, Angew. Chem. International Edit., 8, 604 (1969).
- 27 - A. PADWA, D. DEAN, A. MAZZU et E. VEGA, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7168, (1973).
- 28 - J.W. CORNFORTH, in the Chemistry of Penicillin, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 700 (1949).
- 29 - C.G. STUCKWISCH et D.D. POWERS, J. Org. Chem., 25, 1819 (1960).
- 30 - G. HÖFLE et W. STEGLICH, Chem. Ber., 104, 1408 (1971).
- 31 - M.J.S. DEWAR, P.A. SPANNINGER et I.J. TURCHI, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 925 (1973).
- 32 - K.D. GUNDERMANN et all, Chem. Ber., 93, 1632 (1960).
- 33 - T. KAUFFMANN, K. HABERSAAT et E. KÖPPELMANN, Angew. Chem., Internat. Ed., 11, 291 (1972).
- 34 - M.J.S. DEWAR et I.J. TURCHI, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6148 (1974).
- 35 - Y. GÉLAS-MIALHE, R. HIERLE et R. VESSIERE, Bull. Soc. Chim., 709 (1974) et réf. citées.
- 36 - H.V. FROST, Annalen, 250, 156 (1888).
- 37 - R. DANION-BOUGOT et R. CARRIÉ - Bull. Soc. Chim., 2526 (1968).

TROISIEME PARTIE

LES NITRO-2 AZIRIDINES

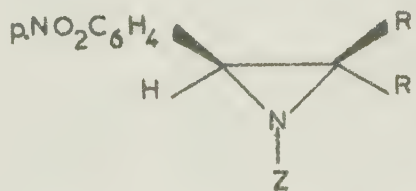
Les α -nitro aziridines étaient jusqu'à maintenant pratiquement inconnues. Nous avons, dans les précédents chapitres, signalé la préparation des alcoyl-2 aryl-3 nitro-2 aziridines 68. La réaction entre les nitrènes et les nitro oléfines étant une voie d'accès aisée aux nitro aziridines, nous nous sommes proposé de préparer et d'étudier les propriétés de quelques uns de ces nouveaux composés.



L'action des imidonitrènes sur les oléfines 71 et 72 conduit aux aziridines correspondantes avec des rendements variant de 34 à 90 %. Nous avons isolé une série de nitro aziridines 36, 37, 68, 69 et 70.



68, R = Me, Et



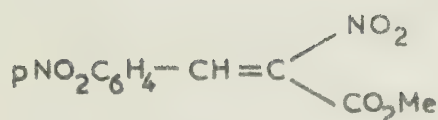
36, R = NO₂, R' = CO₂Me
37, R = CO₂Me, R' = NO₂



69



70



71, E et Z



72, E

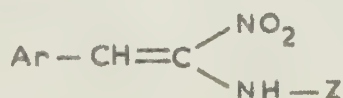
R = Me,

C₆H₅, pClC₆H₄,

pMeOC₆H₄.

STRUCTURE DES AZIRIDINES

Comme les aziridines 68, les composés 36, 37 et 70 présentent des spectres IR, RMN et des analyses centésimales en accord avec la structure proposée. Dans le cas des composés 69, les spectres IR et les analyses sont en bon accord avec la structure d'une α-nitroaziridine. L'absence de bande d'absorption due à un groupe NH dans les spectres IR permet d'exclure la structure énamine :



qui prend parfois naissance à partir de certaines aziridines (1).

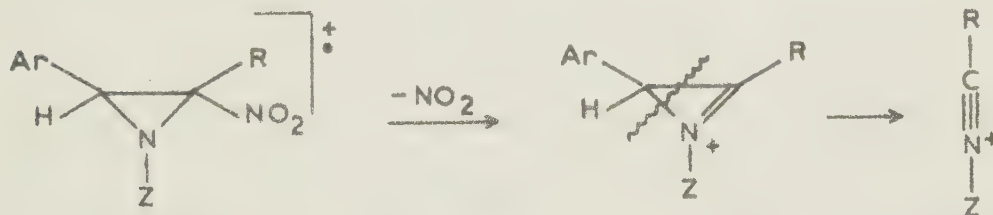
L'insolubilité des composés 69 dans les solvants usuels rend difficile l'enregistrement de leurs spectres de RMN, sauf pour les aziridines 69d, Ar = Ø ou pMeOC₆H₄. On observe, dans le cas où Ar = Ø, à basse température deux invertomères, dans le rapport 30 : 70. Les deux protons du cycle aziridine donnent un système AX = δ = 4,32 et 6,16 ppm, J = 4,5 Hz pour le plus abondant ; δ = 4,54 et 5,30 ppm, J = 4,5 Hz pour le moins abondant. La coalescence de ces signaux se situe vers 30°C, et conduit, pour des températures supérieures à 60°C,

à un système AX unique pour les protons fixés sur le cycle aziridine.

Le spectre de RMN de l'aziridine 69d, Ar = pMeOC₆H₄ montre la présence de deux invertomères, dans le rapport 1 : 3 à 0°C (deux systèmes AX pour les protons du cycle aziridine : δ = 6,05 et 4,20 (J = 5 Hz) pour le plus abondant et δ = 5,24 et 4,48 (J = 5 Hz) pour le moins abondant. L'instabilité de ce composé en solution à chaud, n'a pas permis l'enregistrement du spectre à des températures supérieures à 20°C.

Les spectres de masse des nitro-2 aziridines confirment bien ces structures.

On n'observe pas, en général, l'ion moléculaire, mais un pic qui résulte de la perte de NO₂ (la perte de NO₂ a aussi été observée avec les nitro-2 époxydes (8)) :



Ces spectres seront décrits dans la partie expérimentale.

STABILITE DES α -NITROAZIRIDINES

Les aziridines 36 et 37 ne donnent pas de cycloaddition avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Elles ne conduisent pas à un oxazole, alors que l'aziridine analogue où CN remplace NO₂, se transforme aisément en oxazole. On retrouve, dans cette comparaison, le rôle très important joué par le groupe CN dans la formation d'un ylure d'azométhine.

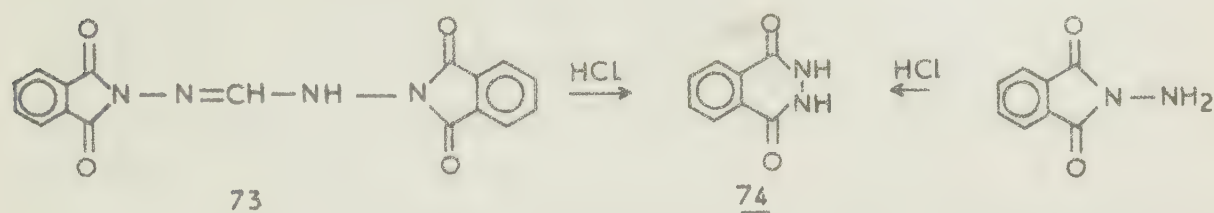
L'effet électronique et peut être les exigences stériques du groupement NO₂ pourraient être à l'origine du comportement particulier des aziridines 36 et 37.

L'aziridine 70 est stable à chaud (même après une ébullition pendant 20 h, de sa solution dans le toluène). Par contre, les aryl nitro aziridines 68 et 69 se décomposent par thermolyse. Si Ar = C₆H₅ ou pClC₆H₄,

la thermolyse conduit à l'aldéhyde ArCHO, qui est facile à déceler par RMN.

Dans le cas des aziridines 69, on a pu isoler, à côté du monoxyde d'azote NO, le composé 73.

La présence du groupe N-Z dans ce composé est confirmée par le résultat de l'hydrolyse par HCl, qui conduit au phthalhydrazide 74. (Le phthalhydrazide est également obtenu lorsque le N-aminophthalimide est traité par l'acide chlorhydrique à chaud).



La structure du composé 73 est confirmée par spectroscopie de masse (schéma 1).

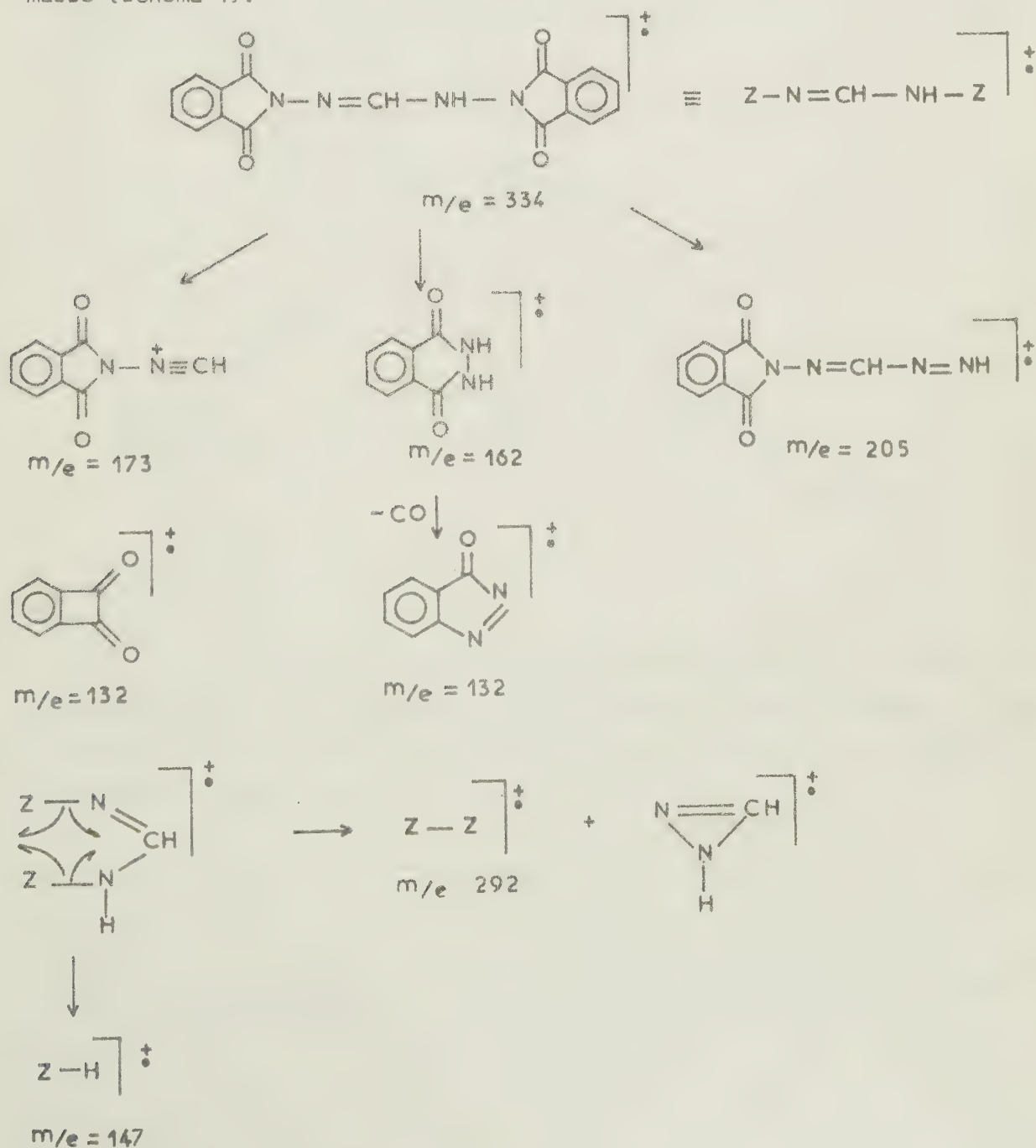
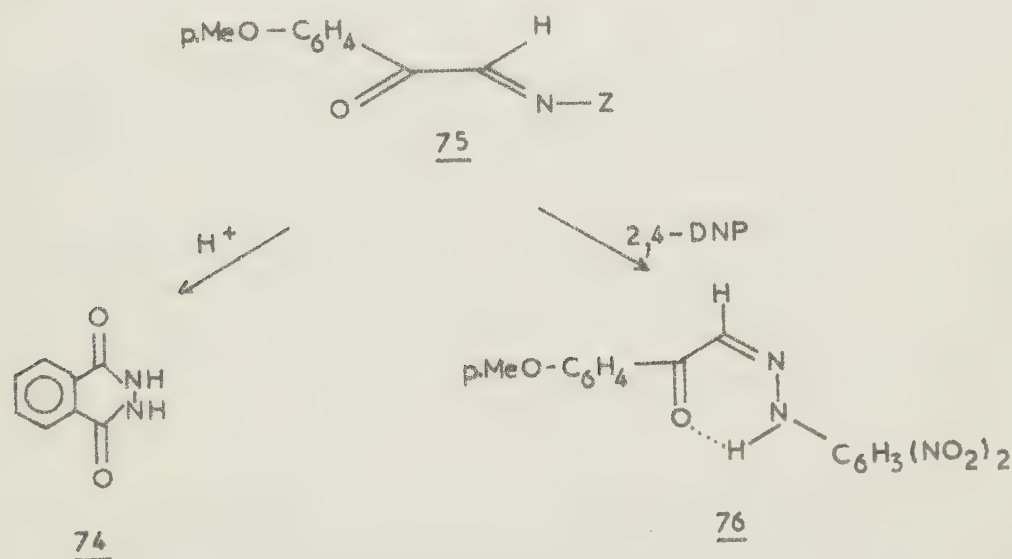


Schéma 1

Bien que l'aziridine 69d, Ar = pMeOC₆H₄ soit stable à la température ordinaire, l'aziridine 69, Ar = pMeOC₆H₄ est peu stable et n'a pu être isolée à l'état pur; elle se décompose dès la température ambiante. Par chauffage dans le toluène, elle est totalement transformée en un composé cristallisé, auquel la formule 75 est attribuée; le monoxyde d'azote qui se dégage lors de cette transformation est mis en évidence par oxydation par l'oxygène de l'air en dioxyde d'azote.

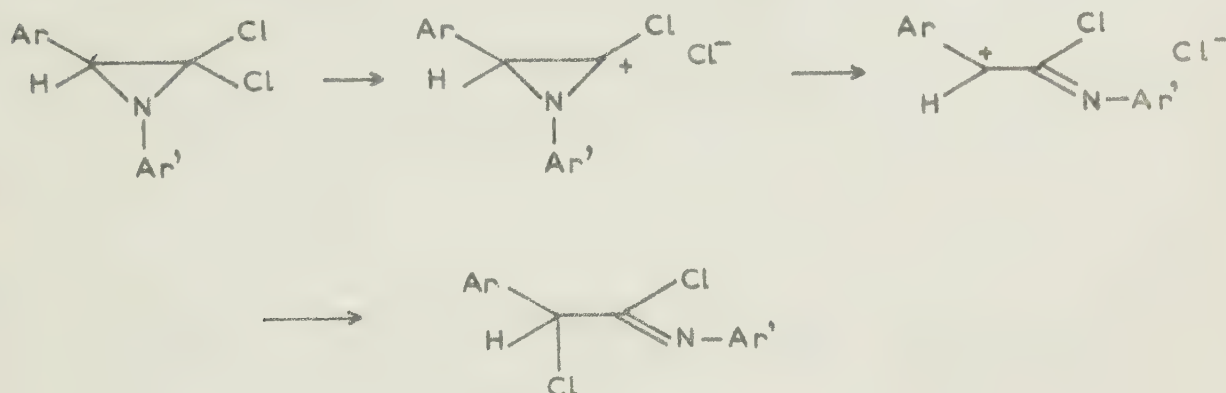
La structure 75 est confirmée par l'hydrolyse en milieu acide, qui conduit au phthalhydrazide 74 et par l'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine qui transforme le groupe imine peu encombré, sans toucher le groupe cétone; l'hydrazone 76 est isolée.



L'ensemble de ces résultats peut s'interpréter en considérant que la thermolyse des nitroaziridines conduit, dans un premier stade, à l'anion nitrite NO_2^- et au cation 77. La fragilité de la liaison C - NO₂ favorise la rupture d'une liaison C - N du cycle aziridine.



Le comportement de ces nitroaziridines est ainsi à rapprocher de celui des dichloro-2,2 aziridines qui se transposent facilement par l'intermédiaire d'un carbo cation (2-6) :



La trichloro-2,3,3 phthalimido aziridine n'est pas isolable. Elle se transpose spontanément en composé 78 (7).



Lorsque le carbocation 77 est stabilisé (cas où $\text{Ar} = \text{pMeO-C}_6\text{H}_4$), la rupture du cycle aziridine est aisée, elle se fait à froid. Le groupe Me stabilise moins un cation que le groupe C_6H_5 , ce qui explique la stabilité de l'aziridine 70.

L'ion NO_2^- se fixe sur le cation 77 pour donner un nitrite 79, en général non isolé. Toutefois, lors de la synthèse de l'aziridine 69, $\text{Ar} = \text{pMeOC}_6\text{H}_4$, on isole, à froid, un composé dont le spectre de RMN fait apparaître un système AX (deux doublets d'égale intensité (2H), centrés à 6,16 et 9,51 ppm à côté d'un singulet à 3,74 ppm (3 H, MeO) et des signaux des protons aromatiques). On observe, en IR, outre la présence du groupe phthalimidyle, deux bandes d'absorption à 1554 et 1512 cm^{-1} . Ces résultats, ainsi que celui de l'analyse centésimale (voir partie expérimentale), sont en accord avec le nitrite correspondant 79.

Ces nitrites se décomposent selon la voie (a), schéma 2, dans le cas des aziridines 68, Ar = pMeOC₆H₄ ou Ø, 69, Ar = C₆H₅ et selon (b) avec 69, Ar = pMeOC₆H₄. Lorsque l'aziridine 69, R = C₆H₅ ou pClC₆H₄ est traitée par un excès de brome, à chaud, les bromures 80 sont isolés. Un mécanisme possible consiste à considérer que l'ion NO₂⁻ réduit le brome en anion bromure qui piège le cation 77.

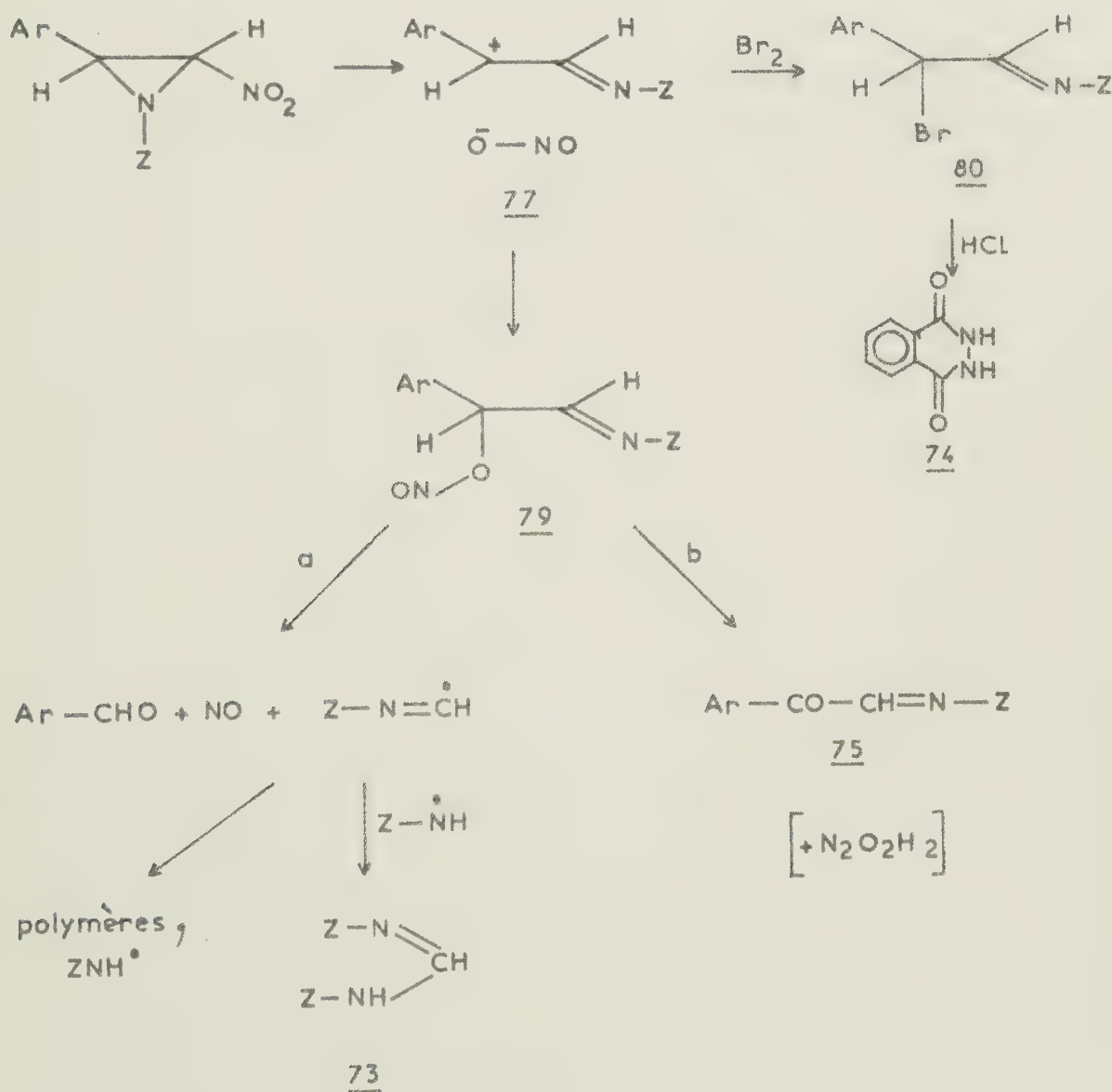
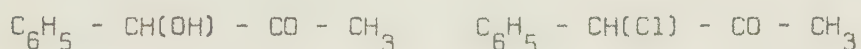
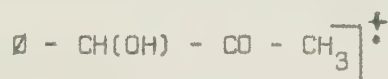


Schéma 2

En milieu acide, à chaud, les aziridines 68 ou 69 sont décomposées avec formation d'imide ZH. Cette réaction diffère donc de l'hydrolyse des composés 80 qui comportent la structure $Z-N = C <$ et qui conduisent toujours, dans ces conditions, au phthalhydrazide 74. On isole, en outre, lors de l'hydrolyse de 68, $Ar = \emptyset$, $R = CH_3$ un mélange 50:50 d'hydroxy-1 phényl-1 propanone et de chloro-1 phényl-1 propanone :



Les structures de ces composés sont établies à partir des données spectroscopiques IR et RMN ainsi que par spectrométrie de masse.



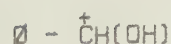
$m/e = 150$

M Calc. 150,0680

Tr. 150,0684



$m/e = 135$



$m/e = 107$



M Calc. 168,0341

$Cl = 35 \quad m/e = 168$

Tr. 168,0344

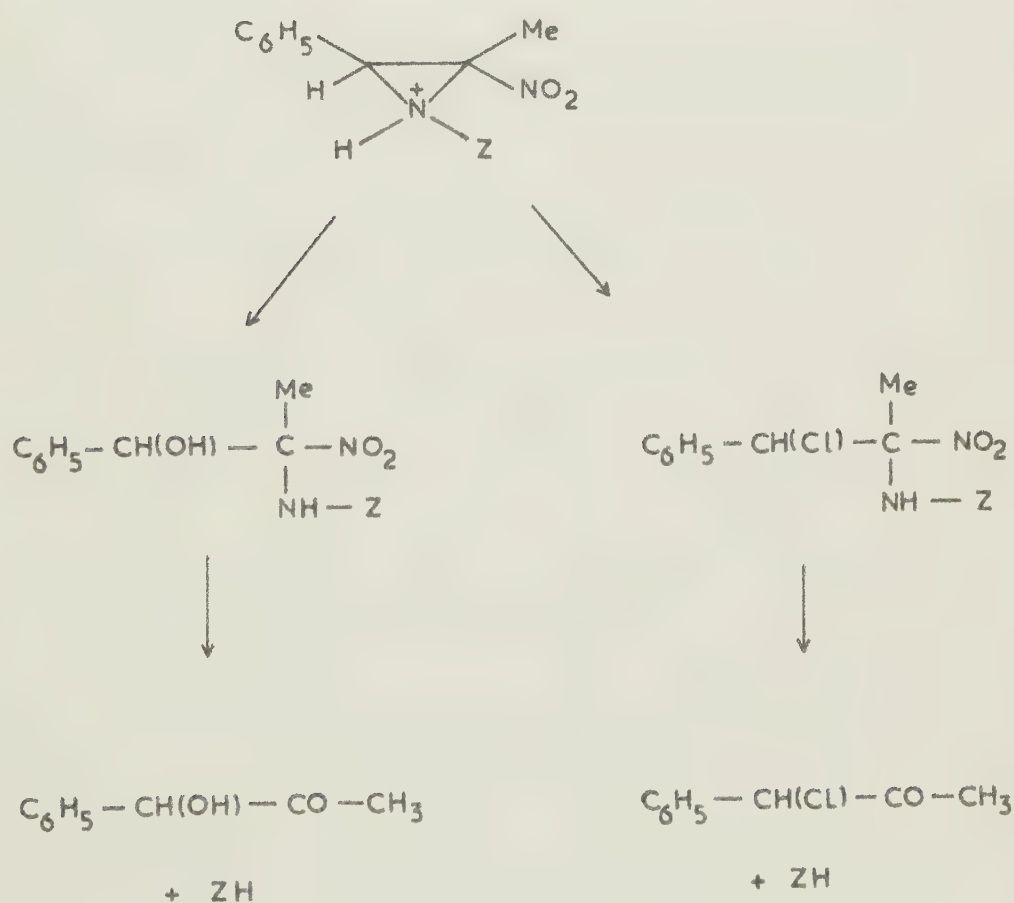
$Cl = 37 \quad m/e = 170$



$Cl = 35 \quad m/e = 125$

$Cl = 37 \quad m/e = 127$

Le mécanisme de cette réaction de dégradation de l'aziridine n'est pas clairement établi. Toutefois, on peut considérer que l'aziridine protonée subit une ouverture sous l'action des nucléophiles (eau, Cl^-) ; les composés intermédiaires obtenus se décomposent en libérant Z-H (rendement pratiquement quantitatif) et des produits non identifiés.



En conclusion, les aryl-3 nitro-2 imidoaziridines sont stables à la température ambiante, mais se décomposent à chaud avec perte du groupement NO_2 .

PARTIE EXPERIMENTALE

Les nitro oléfines 71 et 72 sont préparées selon la littérature (9-12), et les nitro-2 aziridines 36, 37, 69 et 70 par la méthode décrite dans la première partie.

A - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET ANALYSES ELEMENTAIRES DES NITRO-2 AZIRIDINES

Aziridine 36, R = NO₂, R' = CO₂Me

Rdt = 55 % , F = 152°C (MeOH)

Analyse :	Calc. %	C	52,42	H	2,91	N	13,58
	Tr.		52,02		2,98		13,60

IR : 1770 (f) ; 1726 (e) ; 1716 (F) ; 1564 (m), 1522 (m)

RMN : 3,79 (s, 3H), 5,55 (s, 1H).

Aziridine 37, R = CO₂Me, R' = NO₂ (non purifiée).

RMN : 3,92 (s, 3H), 5,02 (s, 1H).

Aziridine 69, Ar = C₆H₅

Rdt = 89 % , F = 163°C (EtOH)

Analyse	Calc. %	C	62,14	H	3,56	N	13,59
	Tr.		62,40		3,58		13,23

IR : 1780 (f), 1712 (F), 1555 (F)

RMN (DMSO) : on observe à la température ambiante, deux signaux mal résolus, de même intensité, à δ = 4,82 et 6,92.

Aziridine 69, Ar = pClC₆H₄
Rdt = 62 %, F = 150°C (EtOH)

Analyse	Calc. %	C	55,89	H	2,91	N	12,23
	Tr.		55,92		2,93		12,34

IR : 1774 (f), 1706 (F), 1576 (m), 1568 (s).

RMN : insoluble.

Aziridine 69, Ar = C₆H₅, Z = nitro-3 phtalimidyde.
Rdt = 71 %, F = 200°C (EtOH).

Analyse	Calc. %	C	54,24	H	2,82	N	15,82
	Tr.		54,06		2,93		15,53

IR : 1778 (f), 1710 (F), 1552 (m), 1538 (m).

Aziridine 69d, Ar = C₆H₅
Rdt = 70 %, F = 168°C (EtOH)

Analyse	Calc. %	C	70,75	H	5,21	N	9,52
	Tr.		70,70		5,21		9,46

IR : 1774 (f), 1702 (F), 1552 (m).

Aziridine 69d, Ar = pMeOC₆H₄
Rdt = 41 %, F = 140°C (non recristallisée)

Analyse :	Calc. %	C	66,79	H	5,31	N	8,92
	Tr.		66,65		5,25		8,67

IR : 1776 (f), 1704 (F), 1562 (F).

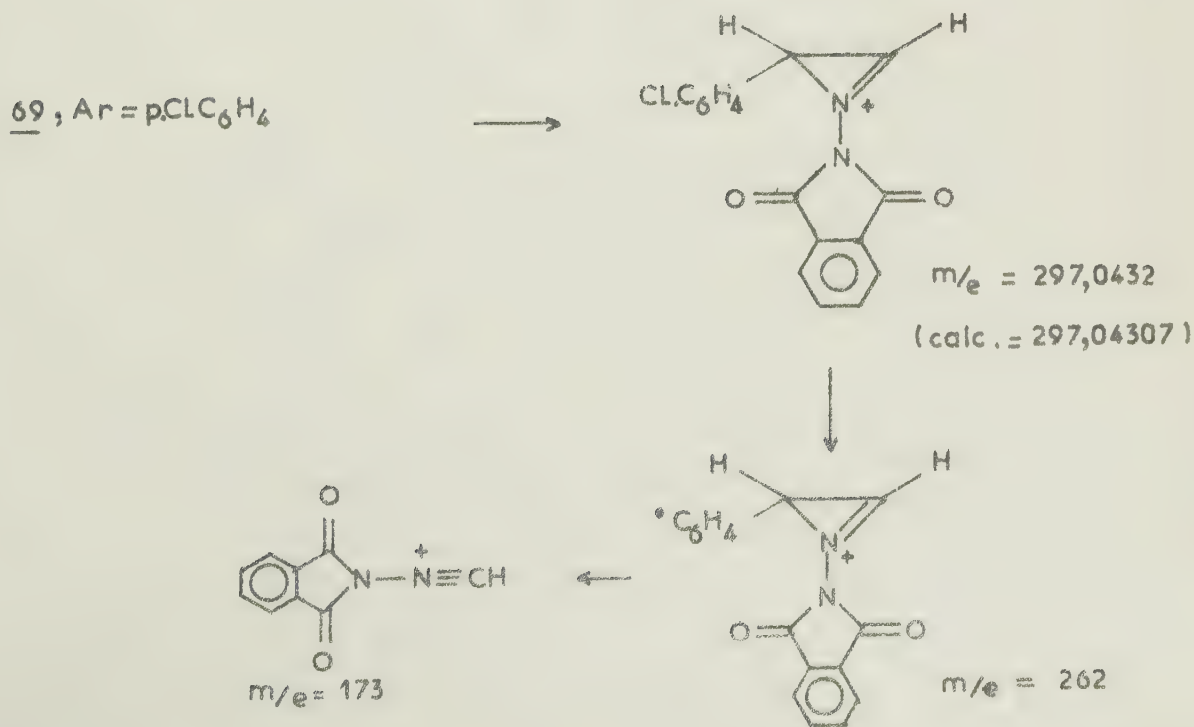
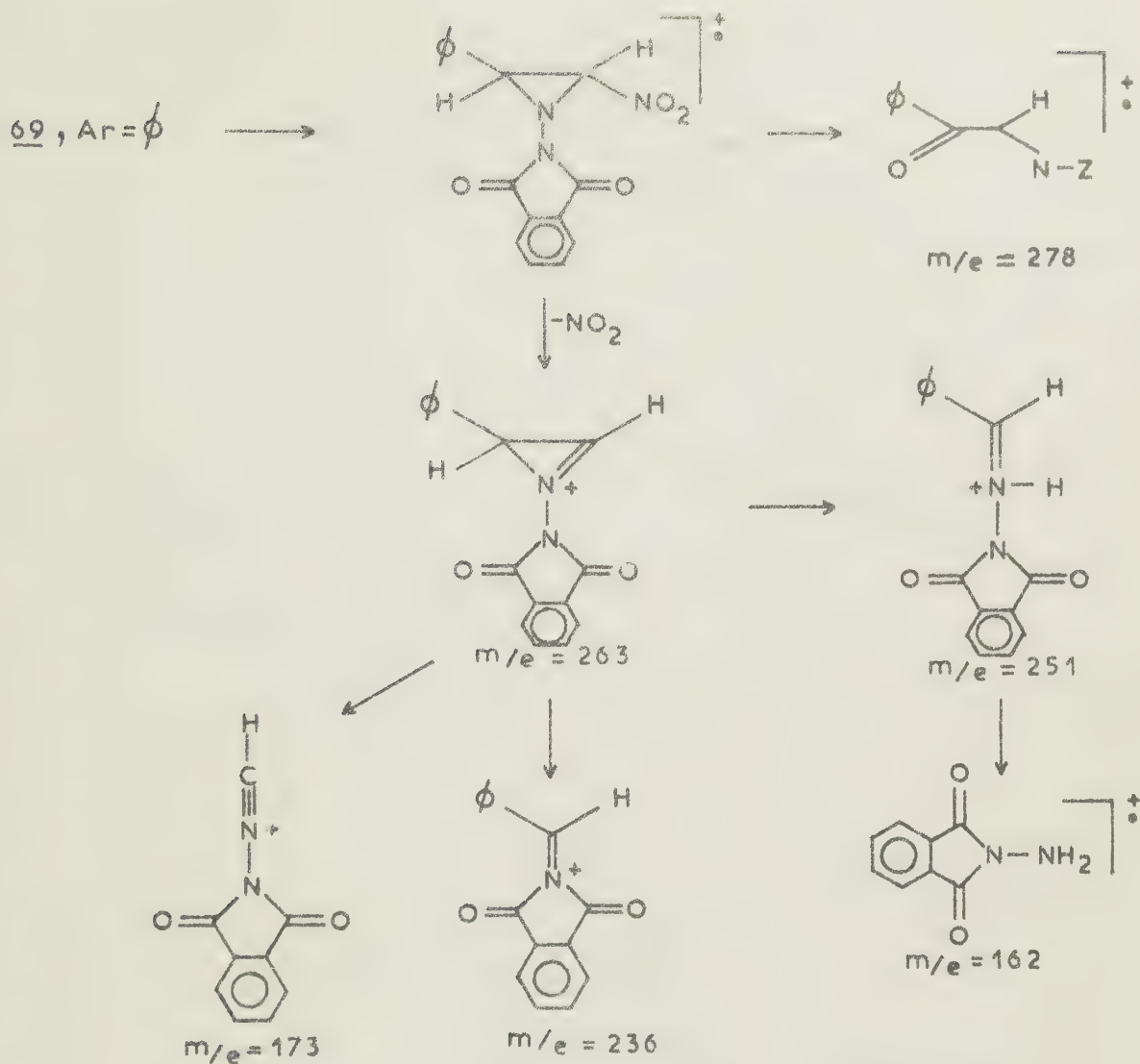
Aziridine 70
Rdt = 72 %, F = 191°C (éthanol)

Analyse :	Calc. %	C	53,44	H	3,64	N	17,00
	Tr.		52,95		3,84		16,60

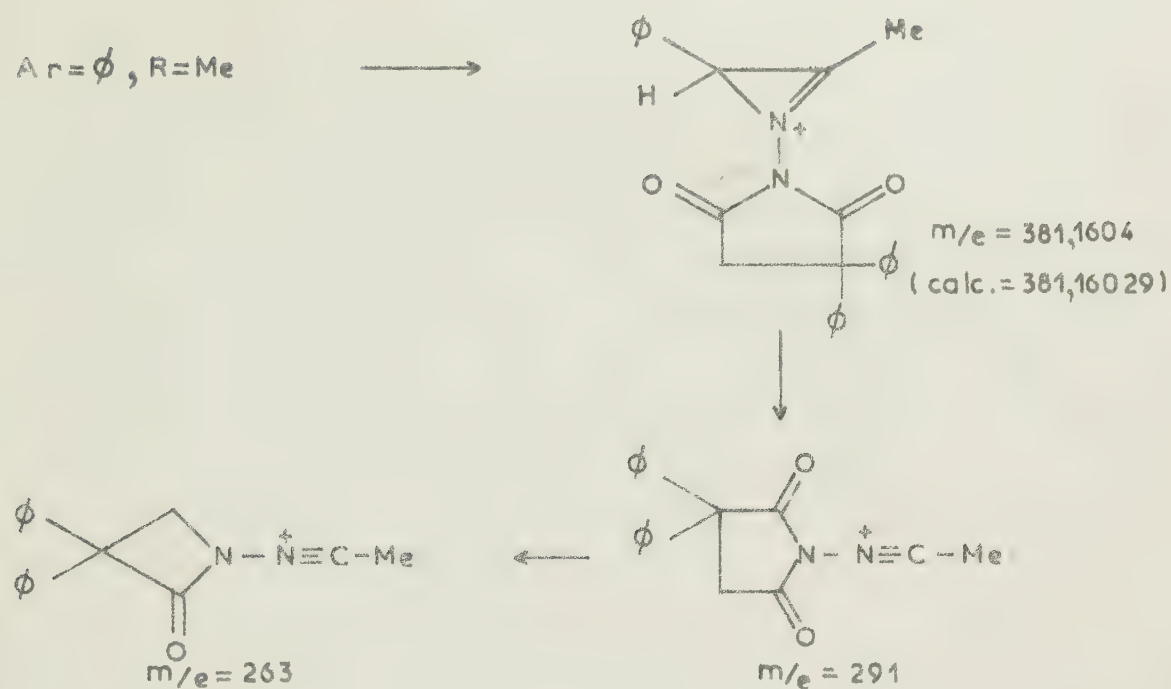
IR : 1770 (f), 1706 (F), 1540 (m)

RMN : 1,48 (d, 3H), 3,48 (m, 1H), 5,68 (d, 1H).

SPECTRES DE MASSE DES AZIRIDINES
PRINCIPAUX FRAGMENTS



68c, Ar = ϕ , R = Me



B - THERMOLYSE DES NITRO-2 AZIRIDINES

Aziridines 69, Ar = Ø et Ar = pClC₆H₄

Une solution de 2 g d'aziridine dans 40 cm³ de toluène est portée à l'ébullition pendant 1 heure. La précipitation progressive de 73 commence au bout de 5 mn, avec l'apparition de vapeurs rousses. Le composé 73 est essoré. La présence du benzaldéhyde est mise en évidence, par RMN, dans l'huile résiduelle après évaporation du toluène.

73 : F = 250° (non recristallisé), Rdt = 40 %

IR : 1772 (f), 1740 (F), 1578 (f).

Hydrolyse du composé 73

Une solution de 1 g de composé dans 40 cm³ de HCl hydro-alcoolique 3N est portée à l'ébullition pendant 3 h. Le phtalhydrazide précipite, Rdt = 45 %.

Nitrite 79, Ar = pMeOC₆H₄

Rdt = 34 % (rendement de l'addition du nitrène sur l'oléfine).

F = 113°C (non recristallisé).

Analyse :	Calc. %	C	60,18	H	3,83	N	12,39
	Tr.		60,28		3,69		12,10

Imine 75

Le nitrite 79 se transpose en imine 75 après une courte ébullition dans le benzène, le toluène ou le chloroforme, Rdt = 55 %.

F = 141°C (EtOH)

Analyse :	Calc. %	C	66,23	H	3,90	N	9,09
	Tr.		66,67		3,96		8,70

IR : 1784 (f), 1724 (F), 1628 (m).

RMN : 3,87 (s, 3H), 9,38 (s, 1H).

Hydrazone 76

F = 240°C (acétone).

Analyse	Calc. %	C	52,24	H	3,49	N	16,27
	Tr.		52,25		3,84		16,20

IR : 3175, 3090 (f), 1610 (m), 1582 (F)

RMN : composé insoluble.

Bromures 80

Une solution de 1 g d'aziridine 69 et de 1 g de brome dans le chloroforme est portée à l'ébullition pendant 2 h puis refroidie. Après élimination du brome en excès et du solvant, le mélange brut est repris par l'éther. Les bromures 80 sont recristallisés dans l'alcool. Traités par HCl hydro-alcoolique normal à l'ébullition pendant 2 minutes, ils conduisent au phthalhydrazide 74.

80, Ar = Ø ; F = 163°C (EtOH)

Analyse :	Calc. %	C	55,98	H	3,21	N	8,16
	Tr.		56,58		3,65		8,16

IR : 1784 (f), 1710 (F)

RMN : 5,78 (d, 1H), 9,35 (d, 1H), J = 8,75 Hz.

80, Ar = pClC₆H₄ ; Rdt = 100 %, F = 169°C (EtOH)

Analyse :	Calc. %	C	50,86	H	2,65	N	7,42
	Tr.		50,80		2,95		7,28

IR : 1784 (f), 1712 (F)

RMN : 5,74 (d, 1H), 9,31 (d, 1H), J = 8,75 Hz.

C - HYDROLYSE DES NITROAZIRIDINES

Un mélange de 2,5 g d'aziridine et 34 cm³ d'acide chlorhydrique hydroalcoolique 2 N est porté à reflux. Le mélange devient homogène au bout de 20 mn. Après une ébullition de 50 mn, la solution est refroidie et le phthalimide qui précipite est essoré (Rdt ~ 95 %).

Aziridine 68, Ar = Ø, R = Me

Après avoir essoré le phthalimide, l'alcool est chassé sous vide et le résidu est repris par CHCl₃, lavé à la soude et à l'eau. Le chloroforme est distillé. Le résidu huileux est analysé (spectre de masse, RMN, IR).

Spectre de RMN du mélange :

δ = 2,16^{*} (s, 3H), 5,32^{*} (s, 1H) et δ = 2,08 (s, 3H) et 4,72 (s, 1H).

* pics attribués à la chloro-1 phényl-1 propanone.

IR : 3480 cm^{-1} (νOH) 1717^* (νC=O) 1682 (νC=O chélaté) (chloro-1 phényl-1 propanone et hydroxy-1 phényl-1 propanone).

La synthèse de la chloro-1 phényl-1 propanone, réalisée selon la littérature (13), a permis l'identification de ce composé dans le mélange réactionnel brut, par la comparaison des spectres IR et de RMN.

* Bande attribuée à la chloro-1 phényl-1 propanone.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A.B. TURNER, H.W. HEINE, J. IRVING et J.B. BUSH Jr, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1050 (1965).
- 2 - A.G. COOK et E.K. FIELDS, J. Org. Chem., 27, 3686, (1962).
- 3 - J.A. DEYRUP et R.B. GREENWALD, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4538 (1965).
- 4 - H.W. HEINE et A.B. SMITH, Angew. Chem. Internat. Ed., 2, 400, (1963).
- 5 - P.K. KADABA et J.O. EDWARDS, J. Org. Chem., 25, 1431 (1960).
- 6 - K. ICHIMURA et M. OHTA, Tetrahedron Letters, 807 (1966). Bull. Chem. Soc., Japan, 40, 1933 (1967).
- 7 - D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, D.C. HORWELL et C.W. REES, J. Chem. Soc., 576 (1970).
- 8 - H. NEWMAN et R.B. ANGIER, Tetrahedron, 26, 825 (1970).
- 9 - P. FRIEDLÄNDER et J. MÄHLY, Annalen, 229, 210 (1885).
- 10 - L. HENRY, Bull. Soc. Chim., 999 (1895).
- 11 - G.D. BUCKLEY et C.W. SCAIFFE, J. Chem. Soc., 1471 (1947).
- 12 - D.E. Worrall, Organic Syntheses, J. Wiley and Sons, N.Y., 1, 413 (1956).
- 13 - W.D. Mc PHEE et E. KLINGSBERG, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1132 (1944).

CONCLUSION

Dans ce travail, consacré à la synthèse et à la réactivité des N-imidoaziridines, nous avons mis en évidence les résultats essentiels suivants :

1° - Les imidonitrènes donnent une réaction d'addition-1,2, hautement stéréospécifique, avec les oléfines nucléophiles et électrophiles. Cette réaction est un processus concerté, contrôlé par les orbitales frontières et parfois favorisé par des interactions secondaires d'orbitales entre des groupes carbonyle de l'oléfine et du groupe imide du nitrène.

Cette réaction permet aussi d'accéder à des classes nouvelles d'aziridines : les gem dicyano aziridines et les nitro aziridines.

2° - Les aryl-3 imido-1 aziridines substituées en 2 par deux groupes électroattracteurs subissent parfois, dès la température ambiante, une ouverture du cycle selon la rupture de la liaison C_2-C_3 et donnent un ylure d'azométhine. L'évolution de cet ylure dépend de la nature des substituants.

Les ylures qui portent au moins un groupement carbonylé conduisent généralement à des oxazoles.

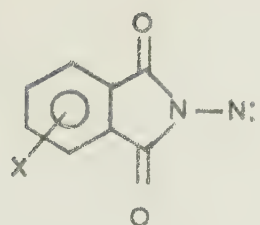
Les ylures qui portent deux groupes nitriles géminés fixent une molécule d'eau avant de se cycliser.

Les ylures qui dérivent des diaryl-2,3 cyano-2 aziridines subissent une transposition-1,2 du groupe imide. Une telle réaction n'avait encore jamais été observée sur un ylure d'azométhine.

3° - Les aryl-3 imido-1 nitro-2 aziridines sont relativement stables. Leur thermolyse se traduit essentiellement par la migration 1,2 de l'ion NO_2^- .



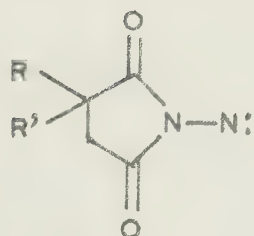
1



1, X = H

1a, X = NO₂-3

1b, X = NO₂-4

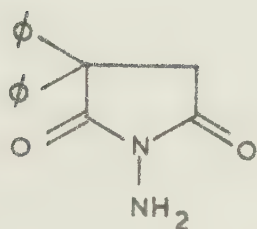


1c, R = R' = ∅

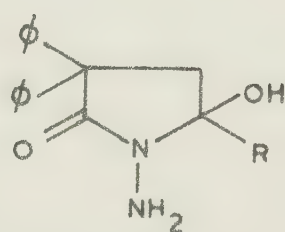
1d, R = R' = ∅CH₂



2



2c

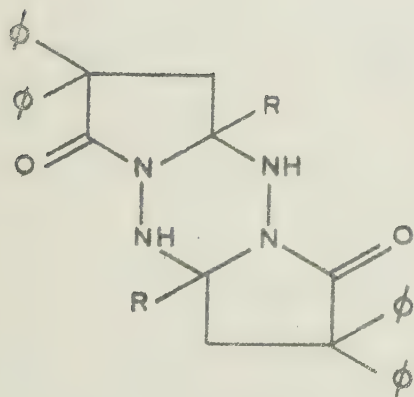


3, R = ∅

R = ∅CH₂

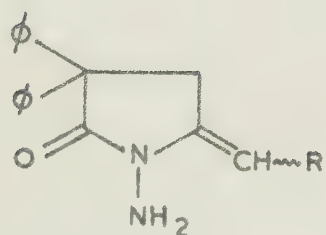
R = Me

R = CH₂ - CH = CH₂



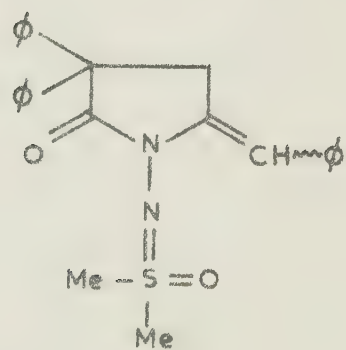
4, R = ∅

R = Me



5, R = ∅

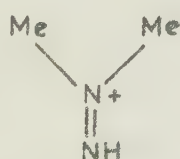
R = CH = CH₂



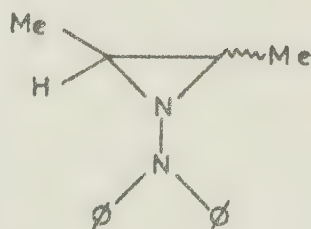
6



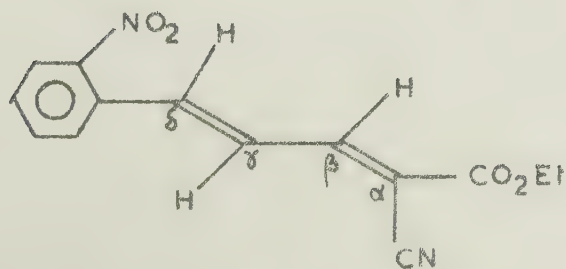
7



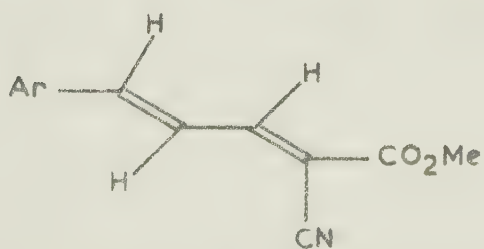
8



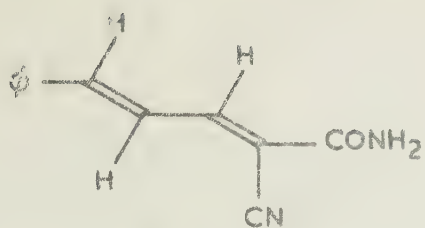
9



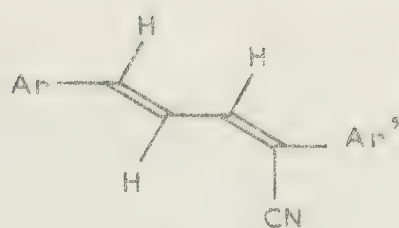
10



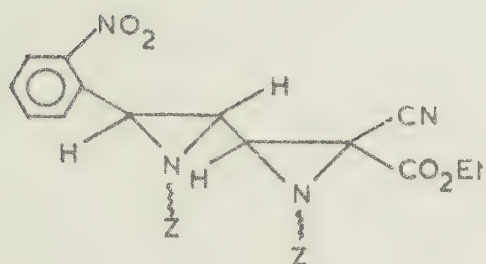
11



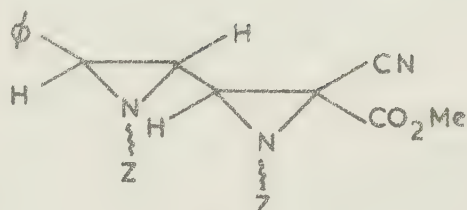
12



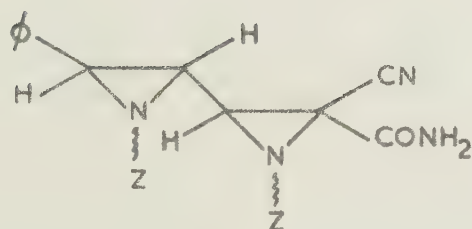
13



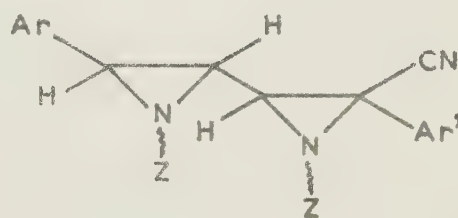
14



15



16



17, Ar = Ar' = φ

18, Ar = φ, Ar' = pNO₂C₆H₄

19, Ar = φ, Ar' = pMeOC₆H₄



20



21



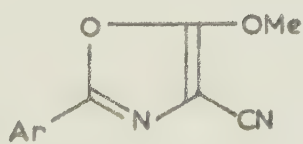
22



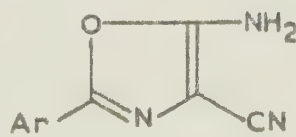
23



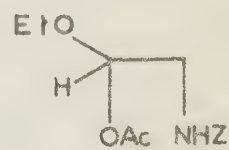
24



25



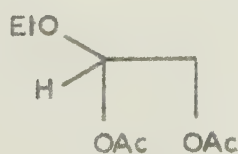
26



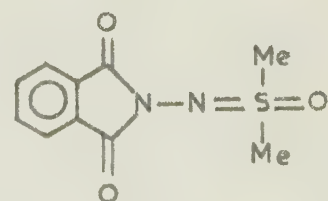
27



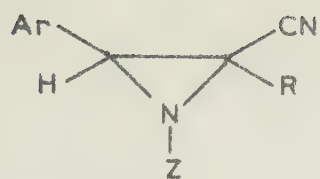
28



29



30

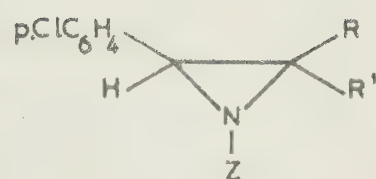


31, R = CO₂Me

32, R = CONH₂

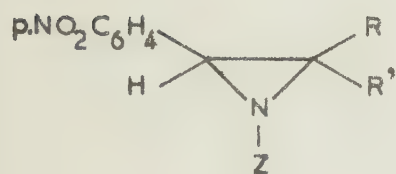


33



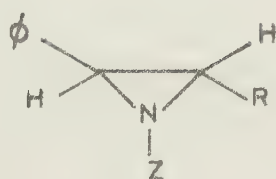
34, R = COMe, R' = CO₂Me

35, R = CO₂Me, R' = COMe



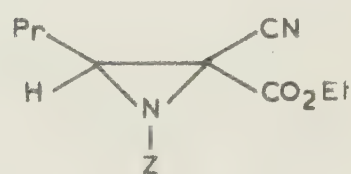
36, R = NO₂, R' = CO₂Me

37, R = CO₂Me, R' = NO₂

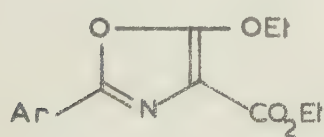


38, R = CO₂

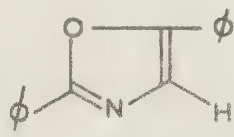
39, R = CO₂Me



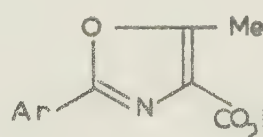
40



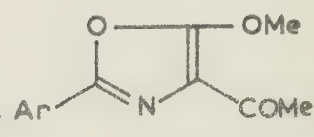
41



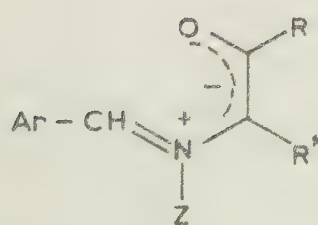
42



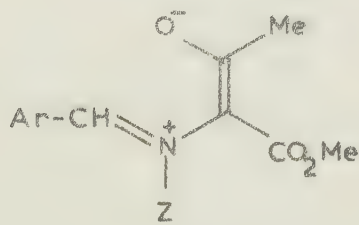
43



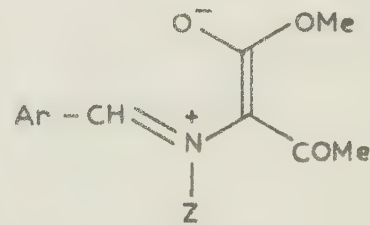
43a



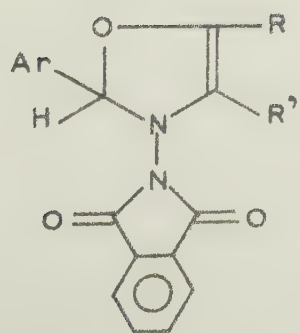
44



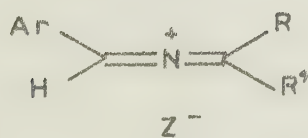
44a



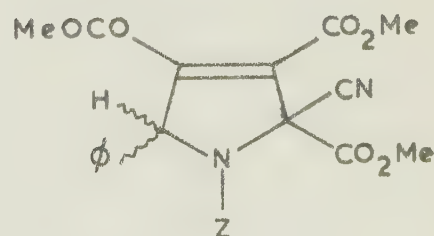
44b



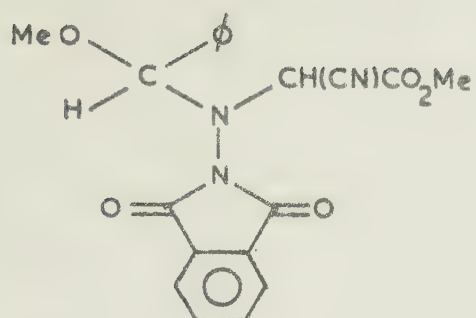
45



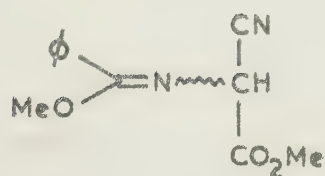
46



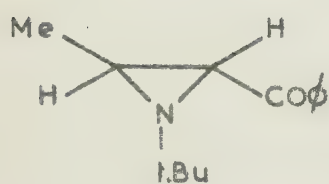
47



48



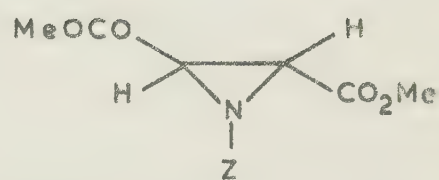
49



50 trans



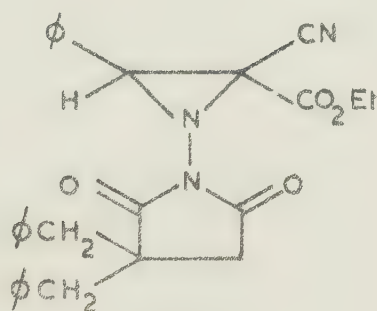
50 cis



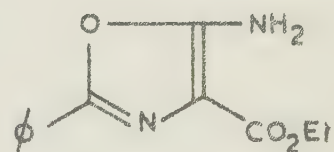
51



52



53d



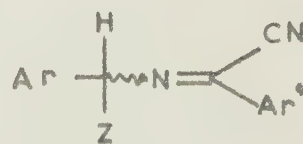
54



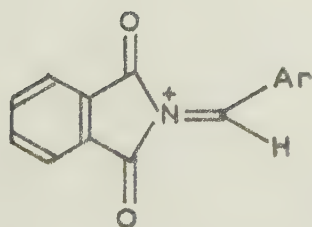
55



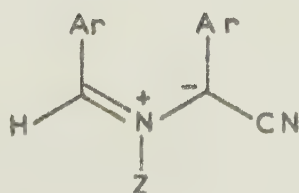
56



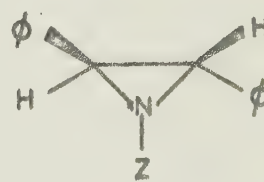
57



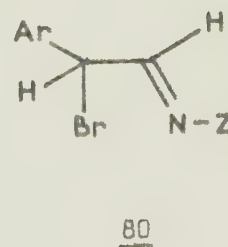
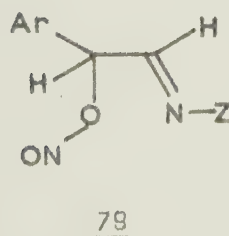
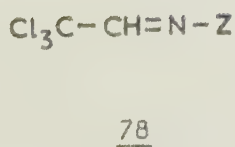
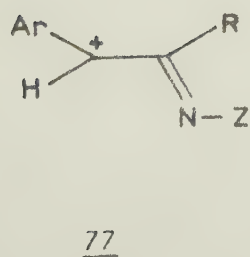
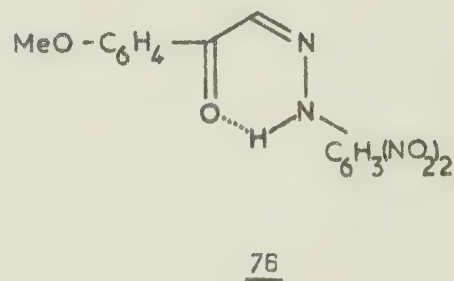
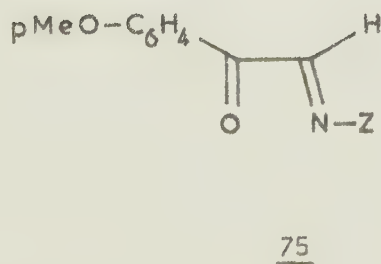
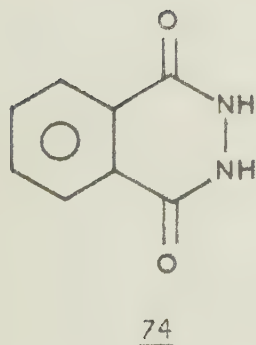
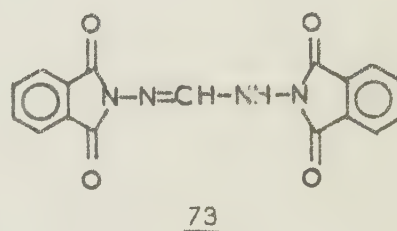
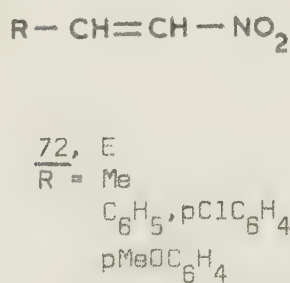
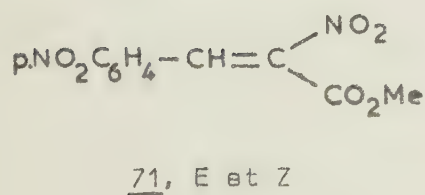
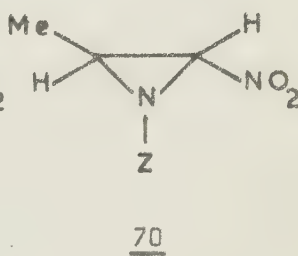
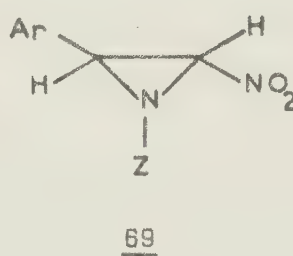
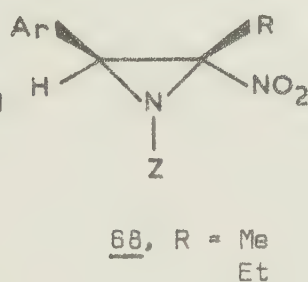
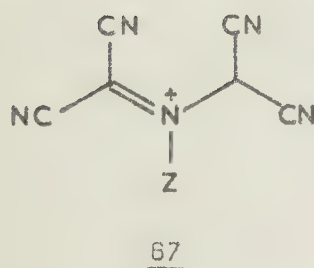
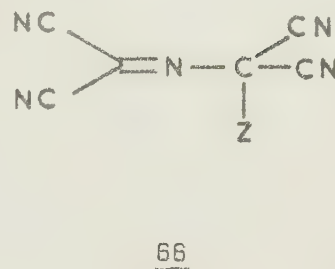
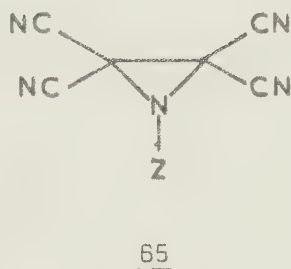
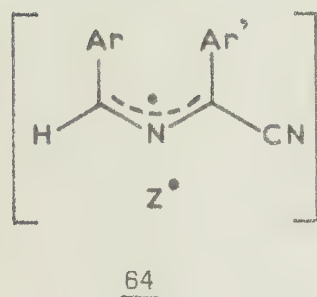
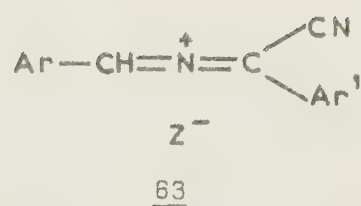
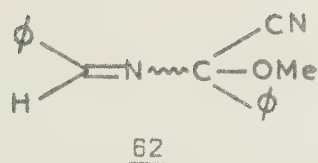
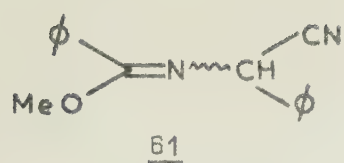
58



59



60



VU :

Le Président de la Thèse

D. PELTIER

VU :

Le Directeur de Thèse

A. FOUCAUD

VU et APPROUVE

Rennes, le 21 Avril 1975,

Le Directeur de l'U.E.R.

J. MEINNEL

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le

Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD

